ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

117. BAND

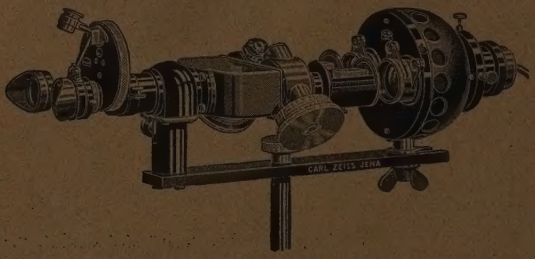
FÜNFTES UND SECHSTES HEFT

MIT 7 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Kolorimetrische Analysen
werden mit dem
ZEISS
Pulfrich-Photometer
ohne großen Zeitaufwand, mit kleinen Untersuchungsmengen, ohne Vergleichslösung, bequem und sicher nach dem absolut-kolorimetrischen Verfahren durchgeführt.



Außerdem:
Absorptions- und Farbmessungen – p_H-Bestimmungen – Fluoreszenzmessungen – Trübungsmessungen.

Druckschriften und weitere Auskünfte kostenfrei von
CARL ZEISS JENA
CARL ZEISS · JENA
BERLIN · HAMBURG · KÖLN · WIEN

Band 117 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5 u. 6

Originalabhandlungen

Seite

Spengler, W., Phosphorsäurebestimmung in Thomasmehl 161
Spengler, W., Phosphorsäurebestimmung in Superphosphat 169
Schulek, E. und **Floderer, I.**, Colorimetrische Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen in Gegenwart von Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer, Phosphorsäure, bzw. von organischen Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Arzneipräparate (mit 2 Abbildungen) 176

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Elektrolyse (J. J. Lurje und L. B. Ginsburg. J. G. Fife. S. Torrance) 195

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Gold (J. Seath und F. E. Beamish) 198
Quecksilber (M. Fitzgibbon) 199
Kupfer (T. P. Hoar) 199

Fortsetzung III. Umschlagseite

Phosphorsäurebestimmung in Thomasmehl.

Von

Walther Spengler.

Aus der Analytischen Abteilung des Zentrallaboratoriums der Kali-Chemie A.-G., Berlin.

[Eingegangen am 8. Mai 1939.]

Unsere Befunde bei den Versuchen zur Bestimmung der Phosphorsäure in Rohphosphaten[1]) haben Veranlassung dazu gegeben, nun auch die für die Untersuchung phosphathaltiger Düngemittel angegebenen Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure auf ihre Genauigkeit zu prüfen, zumal für verschiedene dieser Düngemittel zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure Aufschlüsse mit Schwefelsäure vorgesehen sind, ohne daß jedoch das Volumen des dabei entstehenden beträchtlichen Gipsniederschlages berücksichtigt wird. Die Ergebnisse müssen daher zwangsläufig zu hoch ausfallen, es sei denn, daß ein Ausgleich durch entgegengesetzt gerichtete Fehler eintritt.

Bei den Phosphatdüngemitteln ist die Untersuchung des Rhenaniaphosphates schon so weit durchgearbeitet, daß ihre Ergebnisse vollauf befriedigen können. Zur Bestimmung der ammoniumcitratlöslichen Phosphorsäure nach Petermann eignet sich, was die Herstellung der Petermannschen Lösung und das Ausziehen der Phosphorsäure aus dem Rhenaniaphosphat mit dieser Lösung betrifft, durchaus die Vorschrift des Verbandes der landwirtschaftlichen Versuchsstationen[2]). Die Bestimmung der Phosphorsäure im Auszug erfolgt dann zweckmäßig unter Berücksichtigung der von uns für die Fällung der Phosphorsäure in Rohphosphataufschlüssen angegebenen Weise[3]), die eine Ergänzung der bisherigen Vorschrift darstellt. Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure erfolgt wie bei den Rohphosphaten, wobei nur auf den etwas geringeren Kalkgehalt Rücksicht zu nehmen ist, der zu einem kleineren Gipsniederschlag führt. Zur raschen und für die Volumkorrektur genügend genauen Kalkbestimmung eignen sich die Methoden

[1]) Diese Ztschrft. **110**, 321 (1937) und **114**, 405 (1938). — [2]) Landwirtschaftliche Versuchsstationen **55**, 183 (1901); vgl. diese Ztschrft. **46**, 193 (1907); **89**, 342 (1917); H. Neubauer und F. Lücker, diese Ztschrft. **51**, 161 (1912); Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, zusammengestellt und herausgegeben vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten, 6. Aufl., S. 27 (1925). — [3]) Diese Ztschrft. **110**, 336 (1937).

von H. D. Chapman[1]) und von M. Passon[2]) recht gut, deren Nachprüfung vor längerer Zeit durch S. N. Rosanow und Anna Georgiewna Filippowa[3]) in dieser Zeitschrift beschrieben worden ist. Im allgemeinen liegt aber der Kalkgehalt, vollends bei laufender Produktion, ziemlich fest, so daß man bestimmte Umrechnungszahlen anwenden kann, zumal eine Schwankung im Kalkgehalt von $\pm 2\%$ sich nicht nennenswert auswirkt[4]). Wir sind daher zunächst dazu übergegangen, die Verhältnisse bei Thomasmehl zu untersuchen.

1. Gesamtphosphorsäure.

Für die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure findet sich in den „Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel“[5]) folgende Vorschrift:

„10 *g* Thomasmehl werden mit einigen Kubikzentimetern verdünnter (1:2) Schwefelsäure übergossen und gut durcheinander geschüttelt. Nach Hinzufügen von 50 *ccm* konz. Schwefelsäure wird die Mischung bis zur völligen Zersetzung erwärmt. Man fügt nach noch nicht völligem Erkalten Wasser zu, schwenkt die heiße Flüssigkeit zur Zerteilung etwa vorhandener Krusten gehörig um oder kocht nochmals auf, kühlt ab und verdünnt auf 500 *ccm* ohne Berücksichtigung der ungelösten Stoffe. Mit dem Auffüllen zur Marke und dem Mischen der Flüssigkeit darf man nicht unnötig lange warten, weil es sonst Schwierigkeiten machen kann, die vom Niederschlag eingehüllte konz. Lösung gleichmäßig zu verteilen. Vom Filtrat werden 50 *ccm* = 1 *g* nach der Citratmethode gefällt, nur mit dem Unterschied, daß statt der (üblichen) 50 *ccm* Ammoniumcitratlösung 100 *ccm* angewendet werden. Der Niederschlag fällt schwerer vollständig aus als in Superphosphatlösungen; deshalb ist kräftig zu rühren, auch ist auf einen nicht zu geringen Ammoniakgehalt der Citratlösung besonders zu achten.“

Wir stellten uns eine Modellmischung her, deren Zusammensetzung die Verhältnisse bei Thomasmehl weitgehend nachahmte. Dazu wurden verwendet 3,4518 *g* des Monokaliumphosphat-Standardsalzes, die einem Gehalt an Gesamt-P_2O_5 von 18,01%, bezogen auf 10 *g* Einwage, entsprachen, ferner 1,35 *g* Eisenoxyd, 0,05 *g* Tonerdehydrat, 0,7 *g* Manganoxyduloxyd, bzw. bei einigen Ansätzen 2,2 *g* Manganosulfat ($MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$), 0,06 *g* Titandioxyd, 4,5 *g* Calciumoxyd, 0,3 *g* Calciumcarbonat, 0,15 *g* Gips, 0,03 *g* Magnesia usta und 0,5 *g* Wasserglas.

Da der Kalkgehalt bei Thomasmehl ebenfalls etwa 50% (CaO) beträgt, wie dies bei den meisten Rohphosphaten der Fall ist, so wird der Gipsniederschlag bei Thomasmehl etwa doppelt so groß als bei Roh-

[1]) Soil Science **26**, 479 (1928); vgl. auch diese Ztschrft. **97**, 285 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **46**, 176 (1907). — [3]) Diese Ztschrft. **90**, 340 (1932). — [4]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 332 (1937). — [5]) a. a. O., S. 17.

phosphat, weil in beiden Fällen die Aufschlußlösung auf 500 *ccm* aufgefüllt wird, bei Thomasmehl aber die Einwage doppelt so hoch ist wie bei Rohphosphaten.

Dagegen ist bei Thomasmehl der Phosphatgehalt niedriger, weshalb sich in diesem Falle die Volumkorrektur nicht so stark bemerkbar macht. Für die Mischung ergab sich folgende Korrektur[1]): 14,47 *g* Gips ($CaSO_4 . 2 H_2O$) (D 2,32) nehmen 6,24 *ccm* ein. Die Analysenlösung wurde daher von 493,76 *ccm* statt von 500 *ccm* abgenommen. Daraus ergab sich eine Umrechnungszahl von 0,9875. Für die Thomasmehle des Handels mit 50% CaO $\pm$ 2% kann entsprechend der Berechnung für Rohphosphat[2]) unter Berücksichtigung der doppelt so großen Einwage folgendermaßen gerechnet werden. Bei 10 *g* Einwage ergeben 5,0 *g* CaO 15,3524 *g* $CaSO_4 . 2 H_2O$. Bei einem spezifischen Gewicht von 2,32 ergibt sich dann ein Volumen von 6,62 *ccm* und eine Umrechnungszahl von 0,98675 (log = 99421), bzw. ein Faktor für die Berechnung des P_2O_5-Gehaltes aus der Auswage von 0,032503 (log = 51192).

Für die rasche Feststellung des Kalkgehaltes eines Thomasmehles sind die oben erwähnten Methoden von H. D. Chapman und von M. Passon weniger gut geeignet, da der beträchtliche Mangangehalt des Thomasmehles stört; wohl aber befriedigt ein Verfahren von F. Kaminski[3]), das im übrigen auch für die stark manganhaltigen Lahnphosphate vorzuziehen ist.

Die Untersuchung verschiedener Ansätze der Modellmischung nach obiger Vorschrift wie auch nach der von uns vorgeschlagenen Form der Molybdatmethode von N. v. Lorenz[4]) ergab, daß man mit der Molybdatmethode unter Berücksichtigung des Gipsniederschlages im allgemeinen Werte erhält, die nur wenige hundertstel Prozente unter den errechneten liegen. Demgegenüber liegen die mit der Citrat-Magnesiamethode erhaltenen Werte merklich tiefer. Außerdem streuen sie zum Teil erheblich. Damit bestätigt sich auch die in der oben angegebenen Vorschrift erwähnte Beobachtung, daß bei Thomasmehl der Niederschlag schwerer fällt als bei Superphosphat, wie dies auch aus unseren Ergebnissen bei der Superphosphatuntersuchung hervorgeht[5]). Durch die Nichtberücksichtigung des Gipsniederschlages bei der Citrat-Magnesiamethode wird indessen ein gewisser Fehlerausgleich erreicht, der in vielen Fällen zu brauchbaren Ergebnissen führt. Es handelt sich dabei aber doch um eine recht unsichere Angelegenheit, während man bei Superphosphat mit den kleineren Abweichungen schon ziemlich sicher gehen kann[5]).

[1]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 332 (1937). — [2]) a. a. O. — [3]) Landw. Vers.-St. **124**, 323 (1936). — [4]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 336 (1937). Dabei wurden für die Molybdatmethode wie immer 10 *ccm* der Aufschlußlösung zur Analyse verwendet. Das gilt auch für alle folgenden Untersuchungen. — [5]) Siehe die folgende Abhandlung, diese Ztschrft. **117**, 169 (1939).

Muß bei nicht bekanntem Kalkgehalt dieser erst bestimmt werden, wenn der Gipsniederschlag berücksichtigt werden soll, so bedeutet das zwar eine gewisse Mehrarbeit, diese kann aber beendet sein, wenn auch die Phosphorsäurebestimmung fertig ist. Man darf dabei jedoch nicht übersehen, daß jede größere Schwankung im Kalkgehalt, d. h. Abweichung vom normalen Mittelwert, sich auch für die Ergebnisse der Citratmethode in gleicher Weise bemerkbar macht wie für die Molybdatmethode, und daß eine Außerachtlassung dieser Tatsache einen weiteren Unsicherheitsfaktor bedingt. Die Ergebnisse der Untersuchung der Modellmischung zeigt Tab. I.

Tabelle I.

Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in der Modellmischung.

Ansatz Nr.	Citrat-Magnesia-Methode			Molybdatmethode		
	Auswage g	a P_2O_5 %	b P_2O_5 %	Auswage g	a P_2O_5 %	b P_2O_5 %
1a	0,2834	18,08	17,85	1,1026	18,16	17,93
1b	0,2834	18,08	17,85	1,1019	18,15	17,92
1c	0,2837	18,10	17,87	1,1021	18,15	17,92
2a	—	—	—	1,1040	18,18	17,955
2b	—	—	—	1,1034	18,17	17,945
2c	—	—	—	1,1039	18,18	17,955
3a	0,2828	18,04	17,81	1,1022	18,16	17,93
3b	0,2833	18,07	17,84	(1,0933)	(18,01)	(17,78)
4a	0,2832	18,065	17,84	1,1046	18,19	17,96
4b	0,2798	17,85	17,63	1,1056	18,21	17,98
4c	0,2819*)	17,98	17,76	1,1048*)	18,20	17,97
4d	0,2930*)	18,05	17,83	—	—	—
5a	0,2823	18,01	17,78	(1,0936)	(18,01)	(17,79)
5b	0,2821	17,995	17,77	1,1047	18,195	17,965
5c	0,2827*)	18,03	17,81	(1,0950)	(18,03)	(17,81)
6a	0,2816	17,96	17,74	—	—	—
6b	0,2817	17,97	17,745	—	—	—

Sollwert: 18,01%

a: ohne Berücksichtigung des Gipsniederschlages,

b: mit Berücksichtigung des Gipsniederschlages.

*) In den Resten der filtrierten und bereits untersuchten Aufschlußlösungen hatten sich über Nacht geringe Niederschläge gebildet. Sie wurden wieder abfiltriert. Danach wurden nochmals Phosphorsäurebestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse mit den vorausgegangenen befriedigend übereinstimmten.

Aus Tabelle I geht hervor, worauf schon hingewiesen worden ist, daß die Ergebnisse der Molybdatmethode auch hier recht gute sind,

wenn sie auch alle (gegenüber dem theoretischen Wert) etwas nach unten abweichen, was immerhin zum Teil noch auf Meßfehler zurückgeführt werden kann. Es zeigte sich indessen, daß gelegentlich einzelne Werte etwas niedriger ausfielen, wobei diese jedoch unter sich gut übereinstimmten. Es ist kaum anzunehmen, daß es sich dabei um einen Zufall handelt. Was die Ursache dieser Erscheinung ist, konnte bisher noch nicht ermittelt werden. Diese nicht bedeutende Störung wird auch zu überwinden sein. Daß der höhere Mangangehalt des Thomasmehles nicht störend wirkt, ergibt sich aus Tabelle II. Selbst wenn 0,04 *g* Manganosulfat ($MnSO_4 . 4 H_2O$) auf 0,05 *g* Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) vorhanden sind, treten keine größeren Abweichungen vom theoretischen P_2O_5-Wert auf, als durch unvermeidliche Meß- und Wägefehler bedingt ist.

Tabelle II.

Untersuchung von Monokaliumphosphat (KH_2PO_4) mit 52,17% P_2O_5 unter Zugabe wechselnder Mengen Manganosulfat ($MnSO_4 . 4 H_2O$).

(Je 10 *ccm* Lösung mit 0,05 *g* KH_2PO_4).

Zusatz von Manganosulfatlösung (1 *g*/100 *ccm*)		Auswage	Gefunden P_2O_5
ccm Lösung	*g* Salz	*g*	%
0	0	0,7919	52,17
0	0	0,7923	52,205
4	0,04	0,7922	52,19
4	0,04	0,7925	52,21
2	0,02	0,7928	52,23
2	0,02	0,7930	52,24
1	0,01	0,7920	52,18
1	0,01	0,7926	52,215
0,5	0,005	0,7918	52,16
0,5	0,005	0,7921	52,18

Nach den Modellversuchen wurden einige Thomasmehle des Handels untersucht. Die Ergebnisse der Gesamtphosphorsäurebestimmung finden sich in Tab. III. Sie entsprechen den Befunden aus den Modellversuchen.

2. Citronensäurelösliche Phosphorsäure.

Nach den „Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel“[1]) werden 5 *g* Thomasmehl in einem trockenen 500 *ccm*-Stohmann-Kolben mit 2%iger Citronensäurelösung (von 17,5°) übergossen. Nach Auffüllen zur Marke wird der Kolben genau ½ Stde. im Drehapparat

[1]) a. a. O., S. 17—18.

Tabelle III.

Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen des Handels.

Probe Nr.	Aufschluß Nr.	Citrat-Magnesia-Methode			Molybdat-Methode		
		Auswage g	a P_2O_5 %	b P_2O_5 %	Auswage g	a P_2O_5 %	b P_2O_5 %
1	1A	0,2473	15,775	15,565	0,9574	15,77	15,56
1	1B	0,2463	15,71	15,50	0,9586	15,79	15,58
1	2A	0,2494	15,91	15,70	0,9676	15,94	15,73
1	2B	0,2494	15,91	15,70	0,9664	15,92	15,71
2	1A	0,2493	15,90	15,69	0,9717	16,00	15,79
2	1B	0,2495	15,915	15,705	0,9742	16,045	15,835
2	2A	0,2493	15,90	15,69	0,9719	16,01	15,795
2	2B	0,2496	15,92	15,71	0,9737	16,04	15,825
2	2C	—	—	—	0,9745	16,05	15,84

a: ohne Berücksichtigung des Gipsniederschlages,
b: mit Berücksichtigung des Gipsniederschlages.
A, B und C: Parallelbestimmungen vom gleichen Aufschluß.

(30—40 Umdrehungen je Minute) gedreht. Alsdann wird sofort durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. Die Phosphorsäurebestimmung selbst geschieht entweder a) nach der Eisencitratmethode, b) nach der Salzsäuremethode mit Abscheidung der Kieselsäure. Im Fall a) werden 50 *ccm* des Auszuges nacheinander mit 25 *ccm* Eisencitratlösung, 1 *ccm* 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und 25 *ccm* Magnesialösung[1]) versetzt und dann ½ Stde. lang ausgerührt. Der Niederschlag kann danach sofort oder nach mehreren Stunden filtriert und wie üblich weiterbehandelt werden. Im Fall b)[2]) werden 100 *ccm* des Auszuges unter Zusatz von 5 *ccm* 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand wird mit etwa 2 *ccm* 25%iger Salzsäure aufgenommen und die Kieselsäure mit einem Gummiwischer verrieben. Dann wird in ein 100 *ccm*-Kölbchen übergespült, die Flüssigkeit aufgekocht, nach dem Erkalten aufgefüllt und filtriert. 50 *ccm* des Filtrats werden zur Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode verwendet.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdatmethode verwenden wir ganz entsprechend wie beim Rhenaniaphosphat 10 *ccm* des Citronensäureauszuges, versetzen mit 40 *ccm* Säuremischung und verfahren in der bereits beschriebenen Weise weiter[3]). Dabei bleiben

[1]) Herstellung der Lösungen siehe a. a. O. — [2]) Diese Methode wird in Streitfällen an Stelle der Eisencitratmethode benutzt. — [3]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 336 (1937).

10 *ccm* Lösung + 40 *ccm* Säuremischung auch bei zweitägigem Stehen klar, während der Citronensäureauszug für sich allein beim Stehen über Nacht leicht Calciumcitrat abscheidet.

Zur vergleichenden Prüfung dieser drei Arbeitsweisen stellten wir folgende Modellmischung her: 1,5750 *g* Monokaliumphosphat, entsprechend 16,44% P_2O_5 (bezogen auf 5 *g* Einwage), 0,11 *g* EisenIII-sulfat, 0,53 *g* Manganosulfat ($MnSO_4 . 4 H_2O$), 3,7 *g* Calciumcarbonat und 0,003 *g* Magnesia usta, beide in 2%iger Citronensäurelösung vorher gelöst, ferner 0,5 *g* Wasserglas und 5 *ccm* (= 0,02 *g* TiO_2) Titanschwefelsäure[1]). Diese Mischung wird mit 2%iger Citronensäurelösung zu 1000 *ccm* aufgefüllt. Mit dieser klaren Lösung wurden die Bestimmungen ausgeführt.

Aus den Ergebnissen, die in Tab. IV zusammengestellt sind, ist zu ersehen, daß die Molybdatmethode, die auf die immerhin nicht unbeträchtliche Menge gelöster Kieselsäure keine Rücksicht nimmt, auch in diesem Fall recht gute Zahlen liefert, die nur ganz knapp über dem theoretischen Wert liegen. Die Ergebnisse der rasch auszuführenden Eisencitratmethode sind ebenfalls gut. Ihre Eignung für Betriebsanalysen ist damit bestätigt. Die Salzsäuremethode mit Abscheidung der Kieselsäure ist dagegen umständlich und gegenüber den anderen Methoden im Nachteil, obwohl auch sie gute Werte ergibt. An ihre Stelle sollte die Molybdatmethode als Schiedsmethode treten.

Tabelle IV.

Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in der Modellmischung.

Ansatz Nr.	Eisencitratmethode		Salzsäuremethode		Molybdatmethode	
	Auswage *g*	P_2O_5 %	Auswage *g*	P_2O_5 %	Auswage *g*	P_2O_5 %
1	0,1282	16,355	0,1296	16,53	0,5006	16,49
1	0,1283	16,37	0,1289	16,44	0,5005	16,485
1	0,1309*)	16,70	—	—	0,5005	16,485
2	0,1292	16,48	0,1293	16,495	0,4997	16,46
2	0,1289	16,44	0,1290	16,46	0,4995	16,45
3	0,1288	16,43	0,1294	16,51	0,4995	16,45
3	0,1290	16,46	0,1290	16,46	0,4992	16,44
4	0,1284	16,38	—	—	0,4992	16,44
4	0,1285	16,39	—	—	0,4994	16,45
4	0,1284	16,38	—	—	0,4991	16,44

Sollwert: 16,44% P_2O_5.
*) Diese Fällung stand über Nacht.

[1]) 4 *g* Titandioxyd + 25 *g* konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 1000 *ccm* verdünnt.

Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlproben des Handels ergab ein ähnliches Bild (Tab. V).

Tabelle V.

Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen des Handels.

Probe Nr.	Eisencitratmethode		Salzsäuremethode		Molybdatmethode	
	Auswage g	P_2O_5 %	Auswage g	P_2O_5 %	Auswage g	P_2O_5 %
1A	0,1182	15,08	0,1186	15,13	0,4567	15,04
1B	0,1184	15,105	0,1187	15,14	0,4574	15,07
2A	0,1181	15,07	0,1178	15,03	0,4594	15,13
2B	0,1184	15,105	0,1177	15,02	0,4591	15,12

Man sieht auch hier wieder, daß man bei der Molybdatmethode erheblich günstigere Auswagen bekommt. Die Fällung ist in etwa 4 Stdn. vollständig.

Beim Ausziehen mit Citronensäure wird ein Teil der Einwage nicht gelöst. So blieben z. B. von 5 *g* noch 1,3426 *g* zurück, die ein spezifisches Gewicht von 2,90 besaßen. Ihr Volumen betrug daher 0,46 *ccm*. Daraus ergibt sich eine Umrechnungszahl von 499,54:500,00 = 0,9991. Bezogen auf 16% P_2O_5 werden die Ergebnisse um 0,015% zu hoch, wenn man den unlöslichen Anteil nicht berücksichtigt. Das ist ohne weiteres zulässig.

Zusammenfassung.

Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Thomasmehl nach der Molybdatmethode unter Berücksichtigung des Volumens des Gipsniederschlages ergibt gute Werte. Die Werte, die man nach der Citrat-Magnesiamethode erhält, sind niedriger und streuen zum Teil erheblich. Bei Nichtberücksichtigung des Volumens des Gipsniederschlages kann man aber durch Fehlerausgleich einigermaßen brauchbare Ergebnisse erlangen.

Die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorlösung kann ohne Abscheidung der Kieselsäure sehr gut nach der Molybdatmethode ausgeführt werden. Die Eisencitratmethode gibt ebenfalls rasch gute Werte; dagegen sollte die umständlichere Salzsäuremethode mit Abscheidung der Kieselsäure durch die Molybdatmethode ersetzt werden.

Das Volumen des in Citronensäure unlöslichen Rückstandes kann unberücksichtigt bleiben.

Phosphorsäurebestimmung in Superphosphat.

Von

Walther Spengler.

Aus der Analytischen Abteilung des Zentrallaboratoriums der Kali-Chemie A.-G., Berlin.

[Eingegangen am 8. Mai 1939.]

Was in der vorhergehenden Abhandlung[1]) im allgemeinen über die Bestimmung der Phosphorsäure in Thomasmehl gesagt worden ist, gilt entsprechend auch für Superphosphat.

1. Gesamtphosphorsäure.

Auch bei Superphosphat wird nach den geltenden Vorschriften zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure mit Schwefelsäure aufgeschlossen[2]), ohne daß das Volumen des ausfallenden Gipses Berücksichtigung findet[3]). Es werden hierfür 10 *g* Superphosphat mit etwa 100 *ccm* Wasser und 50 *ccm* Schwefelsäure (D 1,4) ½ Stde. lang gekocht und nach dem Abkühlen auf 500 *ccm* aufgefüllt. Im Filtrat wird die Phosphorsäure in bekannter Weise nach der Citratmethode als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt; sie wird als Pyrophosphat gewogen.

Gemäß der ungefähren Zusammensetzung eines 16%igen Superphosphates stellten wir uns wiederum eine Modellmischung her, die mit folgender Zusammensetzung den Verhältnissen der Praxis ziemlich nahe kam. Sie enthielt 3,1835 *g* Monokaliumphosphat (KH_2PO_4), von dessen formelrichtiger Zusammensetzung wir uns wie üblich überzeugt hatten, entsprechend einem P_2O_5-Gehalt von 16,60% für 10 *g* Einwage. Dazu kamen als Begleitstoffe 5,50 *g* Gips ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$), 0,90 *g* Calciumcarbonat, 0,02 *g* Magnesia usta, 0,1 *g* Aluminiumsulfat, 0,15 *g* EisenIII-sulfat, 0,6 *g* Wasserglas und 0,1 *g* Calciumfluorid, sowie 1 *ccm* Titanschwefelsäure (die 4 *g* Titandioxyd + 25 *g* konz. Schwefelsäure zu 1 *l* verdünnt enthielt). Diese Mischung wurde in einen 500 *ccm*-Kolben eingewogen.

---

[1]) Diese Ztschrft. **117**, 161 (1939). — [2]) Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, zusammengestellt und herausgegeben vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten, 6. Aufl., S. 13 (1925). — [3]) Der Gipsniederschlag ist bei Superphosphat trotz der doppelt so großen Einwage nur wenig größer als bei Rohphosphat, da der Kalkgehalt des Superphosphates etwa ½ bis ⅔ des Kalkgehaltes des Rohphosphates ausmacht. Gleichwohl wirkt sich der Volumfehler bei Superphosphat dadurch weniger aus, daß der Gehalt an Gesamtphosphorsäure noch nicht 20% (berechnet als P_2O_5) ausmacht, während man bei Rohphosphat mit z. B. 60—85% Triphosphat [$Ca_3(PO_4)_2$] erheblich größere Volumfehlerwirkungen erhält. Etwas anderes ist es dann wieder mit der Ausbeuteberechnung für die Fabrikation, wovon noch die Rede sein wird.

Sie wurde wieder so untersucht, daß die Fällung einmal nach den angegebenen Vorschriften[1]) als Ammoniummagnesiumphosphat geschah, das andere Mal in der von uns vorgeschlagenen Form der Methode von N. v. Lorenz[2]) durchgeführt wurde, wobei das Volumen des Gipsniederschlages teils berücksichtigt, teils nicht berücksichtigt wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt. Erwartungsgemäß wurden bei Berücksichtigung des Gipsniederschlages nach dem Molybdatverfahren theoretische Ergebnisse erzielt, die nichts zu wünschen übrig lassen. Die Citrat-Magnesiamethode gab zumeist ebenfalls brauchbare Werte, die jedoch immerhin bis fast 0,3% streuten, während die größte Abweichung von 15 Bestimmungen nach dem Molybdatverfahren nur

Tabelle I.

Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in der Modellmischung.

Ansatz Nr.	Citrat-Magnesia-Methode			Molybdat-Methode		
	Auswage g	a P_2O_5 %	b P_2O_5 %	Auswage g	a P_2O_5 %	b P_2O_5 %
1	0,2626*)	16,75	**16,65**	1,0135	16,69	**16,59**
1	0,2623*)	16,73	**16,63**	1,0136	16,69	**16,59**
1	0,2625*)	16,74	**16,64**	1,0138	16,70	**16,60**
1	0,2628*)	16,76	**16,66**	—	—	—
2	0,2588	16,51	16,41	1,0136	16,69	**16,59**
2	0,2585	16,49	16,39	1,0138	16,70	**16,60**
2	0,2588	16,51	16,41	1,0135	16,69	**16,59**
2	0,2589	16,52	16,42	1,0138	16,70	**16,60**
3	0,2613	16,67	**16,57**	1,0141	16,70	**16,60**
3	0,2611*)	16,65	**16,55**	1,0143	16,705	**16,605**
3	0,2611*)	16,65	**16,55**	1,0140	16,70	**16,60**
3	0,2631*)	16,78	16,68	1,0139	16,70	**16,60**
4	0,2626	16,75	**16,65**	1,0147	16,71	**16,61**
4	0,2628	16,76	16,66	1,0141	16,70	**16,60**
4	0,2622	16,72	**16,62**	1,0143	16,705	**16,605**
4	0,2622	16,72	**16,62**	1,0146	16,71	**16,61**
4	0,2627*)	16,76	16,66	—	—	—
4	0,2630*)	16,77	16,67	—	—	—

Sollwert: 16,60% P_2O_5.

a: ohne Berücksichtigung des Gipsniederschlages,

b: mit Berücksichtigung des Gipsniederschlages (7,048 *g* $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, spezifisches Gewicht: 2,32, Umrechnungszahl 0,99394).

*) Fällung der abpipettierten klaren Lösung nach Stehen über Nacht.

[1]) a. a. O. — [2]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 336 (1937).

0,02% betrug. Es ist allerdings dabei noch zu beachten, daß im letzten Fall die Auswage (etwa 1 *g*) viermal größer war als im ersten, weshalb sich dann Wägefehler nicht mehr bemerkbar machten. Die Untersuchungen wurden alle von zwei Bearbeitern ausgeführt; die Mischungen wurden abwechselnd bald von dem einen, bald von dem andern hergestellt. Bei den Bestimmungen nach der Citrat-Magnesiamethode wurden Teile der klaren Lösungen abpipettiert und erst nach Stehen über Nacht gefällt. Diese Proben sind mit * gekennzeichnet. Die Ergebnisse waren zum Teil etwas, jedoch nur unwesentlich höher als bei sofortiger Weiterverarbeitung, wie es die Vorschrift verlangt.

Die Befunde von Karl Schuhecker[1]) bei seinen Versuchen über das Glühen von Ammoniummagnesiumphosphat-Niederschlägen haben auf unsere Ergebnisse keinen Einfluß. Wir filtrieren solche Niederschläge durch Platin-Neubauertiegel und glühen im elektrischen Ofen bei etwa 900° C. Wie wir schon früher haben zeigen können, erhält man so bei reinen Phosphatlösungen (z. B. Monokaliumphosphat) fast theoretische Werte[2]), wenn die Auswagen eine Höhe von etwa 0,2—0,4 *g* haben.

Anschließend an die Modellversuche wurden einige Superphosphate des Handels untersucht. Die Ergebnisse zeigt Tab. II. Daraus

Tabelle II.

Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Superphosphaten des Handels.

Probe Nr.	Aufschluß Nr.	Citrat-Magnesia-Methode			Molybdat-Methode		
		Auswage *g*	a P_2O_5 %	b P_2O_5 %	Auswage *g*	a P_2O_5 %	b P_2O_5 %
1	1A	0,3131	19,97	19,85	1,2164	20,03	19,91
1	1B	0,3128	19,95	19,83	1,2168	20,04	19,92
1	2A	0,3123	19,92	19,80	1,2161	20,03	19,91
1	2B	0,3124	19,93	19,81	1,2159	20,03	19,90
2	1A	0,2922	18,64	18,53	1,1389	18,76	18,64
2	1B	0,2921	18,63	18,52	1,1395	18,77	18,65
3	1A	0,2674	17,06	16,95	1,0398	17,125	17,02
3	1B	0,2678	17,08	16,98	1,0406	17,14	17,03
4	1A*)	0,1344	17,145	17,04	0,5236	17,25	17,19
4	1B*)	0,1343	17,135	17,03	0,5231	17,23	17,18

a: ohne Berücksichtigung des Gipsniederschlages,
b: mit Berücksichtigung des Gipsniederschlages,
A und B: Parallelbestimmungen vom gleichen Aufschluß.
*) 5 *g* Einwage (statt 10 *g*).

[1]) Diese Ztschrft. **116**, 14 (1939). — [2]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 325 (1937).

geht hervor, daß unter den sonst gleichen Bedingungen (z. B. Berücksichtigung des Gipsniederschlages in beiden Fällen) die Citrat-Magnesiamethode um bis etwa 0,1% niedrigere Ergebnisse liefert als die Molybdatmethode. Dasselbe ergibt sich aus den Durchschnittszahlen der Modellversuche und unseren früheren Befunden der vergleichsweisen Untersuchung von Monokaliumphosphat nach beiden Methoden[1]). Wie man aus Tab. II (S. 171) weiter ersieht, kann durch Fehlerausgleich recht gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Citrat-Magnesiamethode ohne Berücksichtigung des Gipsniederschlages, wie sie bisher ausgeführt wurde[2]), und unserem Verfahren mit Berücksichtigung dieses Niederschlages erreicht werden, wie dies z. B. Aufschluß 2 der Probe 1 besonders deutlich zeigt.

2. Wasserlösliche Phosphorsäure.

Zur Prüfung der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure wurden unter den bereits genannten Gesichtspunkten zwei Modellmischungen hergestellt, die sich nur durch die Art des Fluor enthaltenden Salzes unterschieden und folgende Zusammensetzung hatten. 57 *g* primäres Calciumphosphat wurden unter Zugabe von wenig Salpetersäure, da sich sonst nicht alles löste[3]), in Wasser gelöst; die Lösung wurde zu 1000 *ccm* aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden je 100 *ccm* (= 5,7 *g* Phosphat) für die Modellmischungen verwendet, während zur Gehaltsbestimmung 100 *ccm* der Lösung wieder auf 1000 *ccm* aufgefüllt wurden, wovon dann 10 *ccm* (= 0,057 *g*) zur Analyse gelangten. Bezogen auf 20 *g* Einwage ergab sich so ein P_2O_5-Gehalt von 15,51%. Zur Modellmischung wurden ferner 0,25 *g* Aluminiumsulfat (kryst.), 0,12 *g* Eisen III-sulfat, 0,04 *g* Wasserglas, dann in einem Fall 0,28 *g* Natriumfluorid (Mischung I), im anderen 0,21 *g* Natriumsilicofluorid (Mischung II), in beiden Fällen dann noch 25 *ccm* n-Schwefelsäure gegeben, worauf die klaren Lösungen auf 1000 *ccm* aufgefüllt wurden.

Die Untersuchungsvorschrift dafür lautet folgendermaßen[4]): „Zur Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten ist ein wäßriger Auszug in der Weise herzustellen, daß 20 *g* Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit etwa 800 *ccm* Wasser übergossen und 30 Min. lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesamte Flüssigkeit gut durchgeschüttelt und filtriert. Für das Schütteln sind Maschinen empfehlenswert, die durch Handbetrieb oder durch einen Motor bewegt werden. Als Norm für die Tourenzahl werden bei Schüttelmaschinen 150, bei Rotationsmaschinen 30—40 Touren in der Minute empfohlen. Bei

[1]) Siehe diese Ztschrft. **110**, 323 u. 325 (1937). — [2]) a. a. O. — [3]) Anscheinend war noch sekundäres oder tertiäres Salz vorhanden. — [4]) Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel, zusammengestellt und herausgegeben vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten, 6. Aufl., S. 13 (1925).

Rotationsmaschinen kann man sofort zur Marke auffüllen. Die Bestimmung erfolgt nach der Citratmethode." Wir arbeiten mit einer Rotationsmaschine mit Motor.

Die mit diesen Mischungen erzielten Ergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt. Sie entsprechen ganz den Ergebnissen bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure. Wieder wurden nach der Molybdatmethode sehr gute Ergebnisse erhalten, während die Ergebnisse nach der Citrat-Magnesiamethode etwas, wenn auch diesmal nur wenig niedriger ausfielen.

Tabelle III.

Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in den Modellmischungen.

Ansatz Nr.	Citrat-Magnesia-Methode		Molybdat-Methode	
	Auswage g	P_2O_5 %	Auswage g	P_2O_5 %
I 1A	0,2422	15,45	0,9397	15,48
I 1B	0,2425	15,47	0,9401	15,485
II 1A	0,2421	15,44	0,9398	15,48
II 1B	0,2424	15,46	0,9408	15,48
II 2A	0,2423	15,455	0,9396	15,48
II 2B	0,2421	15,44	0,9393	15,47

Sollwert: 15,51% P_2O_5.

A und B: Parallelbestimmungen vom gleichen Ansatz einer Mischung.

Dasselbe Bild ergab sich bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten des Handels. Die Ergebnisse zeigt Tab. IV.

Tabelle IV.

Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten des Handels.

Probe Nr.	Ansatz Nr.	Citrat-Magnesia-Methode		Molybdat-Methode	
		Auswage g	P_2O_5 %	Auswage g	P_2O_5 %
1	1A	0,2892	18,45	1,1233	18,50
1	1B	0,2890	18,43	1,1230	18,50
2	1A	0,2814	17,95	1,0961	18,05
2	1B	0,2817	17,97	1,0970	18,07
3	1A	0,2579	16,45	1,0026	16,51
3	1B	0,2572	16,41	1,0030	16,52
4	1A	0,2510	16,01	0,9768	16,09
4	1B	0,2512	16,02	0,9770	16,09

A und B: Parallelbestimmungen von einem Ansatz.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich die Nichtberücksichtigung des Gipsniederschlages bei der Berechnung der Ausbeute stärker bemerkbar machen wird als beim P_2O_5-Gehalt, sofern nicht, wie dies tatsächlich der Fall ist, auf andere Weise ein Fehlerausgleich erzielt wird. Dies trifft aber zunächst nur für die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure zu. Der Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure wird nach dem bisherigen Verfahren zu niedrig gefunden. Immerhin ist dabei noch zu beachten, daß bei der Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure ein beträchtlicher Teil der Einwage ungelöst bleibt. Das Volumen dieser Rückstände wird ebenfalls nicht in Rechnung gestellt, wodurch wiederum die Werte der wasserlöslichen Phosphorsäure etwas zu hoch werden. Tabelle V zeigt, wie groß diese Volumfehler sind.

Tabelle V.

Die in Wasser unlöslichen Rückstände der Superphosphate.

Probe Nr.	Rückstände von 20 *g* Einwage *g*	Spezifisches Gewicht	Volumen der Rückstände *ccm*	Korrekturfaktor
1	8,48	2,55	3,33	0,9967
2	8,33	2,47	3,37	0,9966
3	8,63	2,51	3,44	0,9966
4	8,50	2,48	3,43	0,9966

Es besteht eine ziemlich gute Übereinstimmung, so daß mit einem einheitlichen Korrekturfaktor gerechnet werden könnte. Richtiger und einfacher wäre es in diesem Fall allerdings, mit 1000 *ccm* Wasser auszuschütteln.

Einen Überblick, welchen Verschiebungen die Werte des Aufschlusses (Verhältnis von wasserlöslicher Phosphorsäure zu Gesamtphosphorsäure) ausgesetzt sind, wenn man die verschiedenen Verfahren zugrunde legt, gibt die Tab. VI (S. 175). Es handelt sich um Unterschiede von etwa 0,4—0,8%, um welche die Aufschlüsse bei der Citrat-Magnesiamethode niedriger ausfallen als bei der Molybdatmethode. Geringer werden sie, wenn man die wasserlösliche Phosphorsäure nach der Citrat-Magnesiamethode, die Gesamtphosphorsäure nach der Molybdatmethode bestimmt. Den wahren Aufschluß dürfte man nach D (siehe Tab. VI, S. 175) erhalten, wenn auch die Volumina der wasserlöslichen Rückstände berücksichtigt werden. Man sieht, daß es sich alsdann zwischen diesen Werten (nach D) und denen der Citrat-Magnesiamethode (nach A) um keine bedeutenden Unterschiede mehr handelt, so daß letzten Endes die Citrat-Magnesiamethode durch Fehlerausgleich auch in Bezug auf

die Wasserlöslichkeit Werte liefert, die als sehr gut zu bezeichnen sind (siehe die zugehörigen Werte von A und D in Tab. VI).

Tabelle VI.

Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure bezogen auf den Gehalt an Gesamtphosphorsäure (Aufschluß).

Es bedeutet in der ersten Spalte:

A: Untersuchung von Gesamtphosphorsäure und wasserlöslicher Phosphorsäure nach der Citrat-Magnesiamethode,

B: Untersuchung beider nach der Molybdatmethode,

C: Bestimmung der Gesamtphosphorsäure wie bei B, der wasserlöslichen Phosphorsäure wie bei A,

D: Untersuchung wie bei B, jedoch mit Volumkorrektur bei Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure mit Faktor aus Tabelle V (S. 174).

Verfahren	Probe Nr.	P_2O_5 gesamt %	P_2O_5 wasserlöslich %	Aufschluß %
A	1	19,94	18,44	92,5
	2	18,64	17,96	96,4
	3	17,07	16,43	96,2
	4	17,14	16,01	93,4
	M*)	16,63	15,45	92,9
B	1	19,91	18,50	92,9
	2	18,65	18,06	96,8
	3	17,03	16,52	97,0
	4	17,18	16,09	93,7
	M*)	16,60	15,48	93,25
C	1	19,91	18,44	92,6
	2	18,65	17,96	96,3
	3	17,03	16,43	96,5
	4	17,18	16,01	93,2
	M*)	16,60	15,45	93,1
D	1	19,91	18,44	92,6
	2	18,65	18,00	96,5
	3	17,03	16,46	96,65
	4	17,18	16,035	93,3

*) M = Modellmischung.

Zusammenfassung.

Unsere Versuche beweisen wiederum die hervorragende Genauigkeit der Ergebnisse, die man mit der Molybdatmethode nach N. v. Lorenz in der von uns empfohlenen Form erhält. Auch die Citrat-Magnesia-

methode liefert bei Superphosphaten meist recht brauchbare Werte. Dieser Umstand ist aber nur einem Fehlerausgleich zuzuschreiben, der im vorliegenden Fall allerdings geeignet ist, diese Methode zur Untersuchung der Superphosphate auch weiterhin der Praxis empfehlenswert erscheinen zu lassen.

Colorimetrische Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen in Gegenwart von Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer, Phosphorsäure, bzw. von organischen Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Arzneipräparate.

Von

E. Schulek und I. Floderer.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung
des Königlich Ungarischen Staatlichen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 11. Mai 1939.]

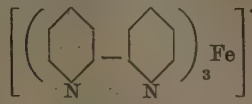
Der Heilwert der als Arzneimittel verwendeten organischen und anorganischen Eisenverbindungen sowie der unter Benutzung dieser Präparate hergestellten Arzneizubereitungen hängt in erheblichem Maße von der Bindungsart des Eisens ab. Wie die eingehenden Untersuchungen von E. Starkenstein u. a. dargetan haben, geht der Heilwert von Eisenpräparaten ihrem Ferroeisengehalt parallel, bzw. entfaltet das Ferrieisen nur dann eine pharmakologische Wirkung, wenn es — unter Umständen im Magen — reduziert und in dieser Form resorbiert wird. Nach diesen Untersuchungen ist besonders das Ferrochlorid eine Eisenverbindung, deren Resorption durch ihre große Lipoidlöslichkeit sehr gefördert wird. Eine ausreichende Stabilisierung der Ferroverbindungen in Arzneizubereitungen ist daher eine wichtige Forderung. Es folgt aus diesen Darlegungen auch, daß die Untersuchung von pharmazeutischen Eisenpräparaten sich vor allem auf die Bestimmung des Ferroeisens erstrecken muß. Die Kenntnis des Gesamteisens ist nur darum wichtig, weil die aus diesen zwei Daten ausrechenbare, das Verhältnis des Ferro- und Ferrieisens ausdrückende Zahl auch die Stabilität des Präparates charakterisiert. Um zu dieser Zahl zu gelangen, bedarf man eines analytischen Verfahrens, welches das augenblicklich herrschende Ferro-Ferriverhältnis festhält, da ja bekannt ist, wie leicht dieses Verhältnis gerade in den am meisten gebrauchten Eisenpräparaten sich verändert.

Unser Augenmerk richtete sich auf das von F. Blau[1]) dargestellte α, α'-Dipyridyl, das F. Feigl und H. Hamburg[2]) zuerst nur zum Nachweis, dann auch zusammen mit P. Krumholz[3]) zur Bestimmung von

[1]) Monatsh. f. Chem. **19**, 647 (1898). — [2]) Diese Ztschrft. **86**, 7 (1931). — [3]) Diese Ztschrft. **90**, 199 (1932).

Ferroeisen vorgeschlagen haben. Das Verdienst, das Verfahren weiter entwickelt zu haben, gebührt A. Thiel und E. van Hengel[1]), die es zur Bestimmung nicht nur von Ferro-, sondern auch von Ferrieisen anwendeten. Das Ferrieisen wurde von ihnen mit Natriumhydrosulfit reduziert.

Das α, α'-Dipyridyl bildet mit Ferroeisen ein rot gefärbtes komplexes Kation von der Zusammensetzung



Die komplexe Bindung ist durch eine auffallend starke Stabilität charakterisiert, so daß zu erwarten war, daß die Reaktion in den meisten Fällen auch zur Bestimmung von organisch gebundenem Ferro- sowie — nach Anwendung entsprechender Reduktionsmittel — auch von Ferrieisen anwendbar sein werde. Die Bindung des Ferrodipyridylkomplexes kann mit verdünnten Säuren, Alkalien und Alkalisulfiden nicht zerstört werden. Starke Oxydationsmittel führen es aber in das blaue oder grüne Ferritripyridyl über, das jedoch schon durch schwache Reduktionsmittel, durch Sonnenlicht schon von selbst, in Ferrodipyridyl zurückverwandelt wird. Diese Eigenschaften erklären die durch unsere Untersuchungen erhärtete Tatsache, daß das Ferrieisen auch bei Gegenwart der 1000fachen Menge Phosphorsäure unter entsprechend gewählten Versuchsbedingungen leicht reduziert und in Form von Ferrodipyridyl colorimetrisch mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Ein Vorteil dieser Reaktion ist auch die Tatsache, daß sie recht spezifisch genannt werden kann, denn obwohl die Base auch mit anderen Metallen (Zink, Quecksilber, Kupfer) leicht komplexe Verbindungen eingeht, sind diese Komplexe zum Teil farblos, zum Teil kann ihre Bildung leicht verhindert werden.

Daraufhin dehnten wir unsere Untersuchungen auf die Bestimmung nicht nur von Ferro-, sondern auch von Ferrieisen aus unter besonderer Berücksichtigung jenes Umstandes, daß die Eisenpräparate neben anderen Substanzen sehr oft auch Phosphorsäure enthalten. Wir hoffen, in dem zu beschreibenden Verfahren eine Methode gefunden zu haben, für welche die vorausgehende Zerstörung des Untersuchungsmaterials überflüssig sein kann.

Wir führten unsere Messungen im Pulfrichphotometer aus und waren besonders darauf bedacht, daß die verwendeten Reagenzien absolut frei von Eisen waren. Die Reagenzien haben wir dementsprechend selbst gereinigt bzw. hergestellt. Es kamen folgende Reagenzien zur Anwendung:

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 2491 (1937).

1. 1%ige, mit 96%igem Alkohol hergestellte α, α'-Dipyridyllösung. Verwendet wird ein von Kaliumhydroxyd abdestillierter Alkohol.

2. 10%ige Schwefelsäure, aus eisenfreier konz. Säure durch Verdünnung hergestellt.

3. Eisenfreie 20%ige Phosphorsäure.

4. Konzentrierte 25%ige Salzsäure. Die etwa 38%ige reine Salzsäure des Handels wird aus einem vollkommen aus Glas bestehenden Apparat[1]), dessen Verbindungen Glasschliffe sind, so destilliert, daß das Ende des Kühlrohres die Oberfläche des in der Vorlage vorgelegten Wassers gerade berührt.

5. Eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure. In demselben Apparat wird aus schwefligsaurem Natrium und Schwefelsäure Schwefeldioxyd entwickelt und damit Wasser gesättigt. Diese Lösung kann 2—3 Wochen lang benutzt werden.

6. 20%ige Ammoniumacetatlösung. Das Natriumacetat ist sehr oft mit Eisen verunreinigt; daher empfiehlt es sich, das Ammoniumacetat aus Essigsäure und Ammoniak selbst herzustellen, da ja zu einer Bestimmung oft 2 *g* nötig sind. Die Ammoniaklösung wird aus 20 bis 25%igem Ammoniak destilliert. Man gebraucht hierzu denselben Apparat, indem man in dessen Vorlage so viel Wasser gibt, daß seine Menge etwa $^2/_3$ der abzudestillierenden Ammoniaklösung ausmacht. Das Kühlrohr taucht in die Flüssigkeit, die sich in der mit Eis gekühlten Vorlage befindet. Der Eisessig läßt sich durch Destillieren im Glasapparat ebenfalls leicht reinigen.

Wenn man nun den Gehalt der Destillate bestimmt, so läßt sich eine 20%ige Ammoniumacetatlösung leicht herstellen.

Schon an dieser Stelle sei nachdrücklich betont, daß man nie versäumen darf, wegen der fast immer vorhandenen Eisenverunreinigungen sowohl die bei der Herstellung der Reagenzien, als auch später die bei den Bestimmungen verwendeten Gefäße mit der äußerst empfindlichen Ferrodipyridylreaktion auf Eisen zu prüfen.

Zu unseren Untersuchungen verwendeten wir durch Umkrystallisieren gereinigtes Mohrsches Salz, dessen Reinheit kontrolliert wurde. Wir bereiteten daraus mit 0,01%iger Schwefelsäure eine Lösung, die 10 γ Ferroeisen in 1 *ccm* enthielt. Die colorimetrischen Messungen führten wir in 30 *mm* langen Küvetten aus, und zwar an Lösungen, die 10—150 γ Ferroeisen in 100 *ccm* Lösung enthielten. Da der Ferrokomplex von konz. Mineralsäuren zersetzt wird, gaben wir zur sauren Eisenlösung nach Zugabe des α, α'-Dipyridyls auch Ammoniumacetatlösung, um die Acidität der Lösung entsprechend abzustumpfen. Die Mengen des Ammoniumacetats und des Dipyridyls wurden so gewählt, daß diese

[1]) E. Schulek und G. Vastagh, diese Ztschrft. 84, 175 (1931).

beim Vorliegen von 10—150 γ Eisen auch in Gegenwart von 1—2% Säure die colorimetrische Messung ermöglichen. Die Bildung des Ferrodipyridylkomplexes war auch im Fall von Ferrosalzen, die in starker organischer Bindung vorlagen, immer in ½ Stde. beendet. Die Beständigkeit dieses Komplexes bezeugt, daß die Extinktionswerte nach ½ Stde., ja nach 1—2 und sogar nach 4 Tagen dieselben waren.

Wie schon erwähnt, wurden die colorimetrischen Messungen im Pulfrichphotometer ausgeführt (Lichtquelle: Osram-Nitralampe). Zuerst mußte das geeignete Lichtfilter ausgesucht werden. Nach den in Tabelle I (S. 180), sowie in Abb. 19 und 20 (S. 181) mitgeteilten Versuchen erwies sich das Lichtfilter S 50 als besonders geeignet. Der optische Schwerpunkt dieses Filters wird von der Firma Zeiss mit $\lambda = 500\,\mathrm{m}\mu$ angegeben. Die mit diesem Lichtfilter abgelesenen Extinktionswerte waren fast die höchsten. Die Lösungen von je 100 *ccm* enthielten 10, 50, 100 und 150 γ Ferroeisen, die Küvettenlänge betrug 30 *mm*. Dabei ergaben die Extinktionswerte dieser Lösungen gerade mit dem Filter S 50 eine gerade Linie (Abb. 20). Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen befolgt daher der Ferrodipyridylkomplex das Beersche Gesetz. Um die aus individuellen Verschiedenheiten und etwaigen Fehlern der Küvetten sich ergebenden Ablesungsfehler zu eliminieren, ist es dessen ungeachtet ratsam, die der Eisenmenge entsprechenden Extinktionswerte mit Lösungen bekannten Gehaltes am eigenen Apparat ständig selbst zu kontrollieren.

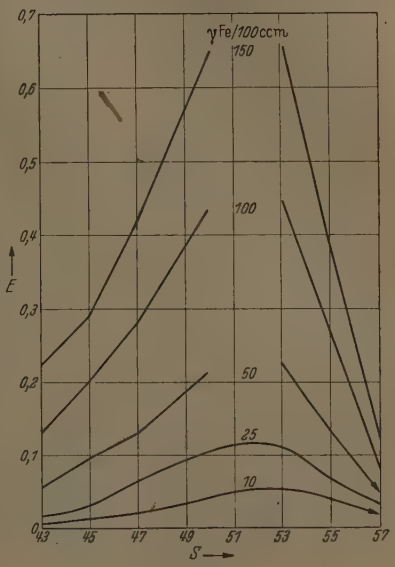


Abb. 19.

Da unser Ziel die Bestimmung des Eisengehaltes von organischen Verbindungen und Gemengen war, so mußten wir auch auf die Zerstörung der organischen Substanzen bedacht sein, da wir ja teils die ohne vorherige Zerstörung ausgeführten Eisenbestimmungen kontrollieren mußten, teils die Bestimmungen nur nach vorhergehender Zerstörung ausführen konnten. Die Zerstörung nahmen wir in Kjeldahlkolben von 100 *ccm* Inhalt mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffperoxyd

Tabelle I.

Eingemessenes Ferroeisen in 100 *ccm*	Extinktion mit verschiedenen Lichtfiltern (d = 30 *mm*)													
	S 43		S 45		S 47		S 50		S 53		S 55		S 57	
	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert
10 γ	0,003 0,008 0,005	0,005	0,011 0,013 0,014	0,013	0,021 0,022 0,022	0,022	0,041 0,045 0,040	0,042	0,060 0,054 0,060	0,058	0,040 0,045 0,042	0,042	0,023 0,025 0,022	0,023
25 γ	0,017 0,012 0,015	0,015	0,028 0,032 0,030	0,030	0,063 0,070 0,065	0,066	0,109 0,109 0,110	0,109	0,116 0,112 0,112	0,113	0,070 0,073 0,070	0,071	0,032 0,032 0,039	0,034
50 γ	0,054 0,053 0,051	0,053	0,098 0,093 0,093	0,095	0,129 0,129 0,132	0,130	0,217 0,218 0,219	0,218	0,226 0,225 0,230	0,227	0,132 0,135 0,138	0,135	0,050 0,052 0,050	0,051
100 γ	0,125 0,130 0,132	0,129	0,202 0,202 0,198	0,200	0,280 0,278 0,280	0,279	0,433 0,440 0,436	0,436	0,450 0,448 0,450	0,449	0,270 0,265 0,268	0,268	0,082 0,082 0,085	0,083
150 γ	0,222 0,220 0,220	0,221	0,290 0,285 0,287	0,287	0,420 0,415 0,412	0,416	0,656 0,652 0,650	0,653	0,657 0,660 0,650	0,656	0,375 0,378 0,380	0,378	0,125 0,130 0,125	0,127

vor. Die Einwage entsprach etwa 1000 γ Eisen, doch wurde, um die Genauigkeit des Wägens zu sichern, bei Stoffen mit höherem Eisengehalt eine mehr Eisen entsprechende Menge, bei Stoffen mit kleinerem Eisengehalt weniger eingewogen. Dann wurde eine Glasperle in den Kolben gegeben, worauf die Schwefelsäure mit kleiner Flamme lebhaft gekocht wurde; es wurde dann tropfenweise Perhydrol so lange zugeträufelt, bis sich das Reaktionsgemenge nicht mehr bräunte. Auch nach dem Erscheinen von Schwefelsäuredämpfen wurde noch 4—5 Min. lebhaft gekocht, um die letzten Spuren von Wasserstoffsuperoxyd zu vertreiben. Dann wurde Wasser zugegeben und so lange erwärmt bzw. gekocht, bis etwa ausgefallenes Ferrisulfat wieder in Lösung gegangen war. Aus dem abgekühlten Gemisch wurde eine Stammlösung bereitet und in Anteilen davon das Eisen bestimmt.

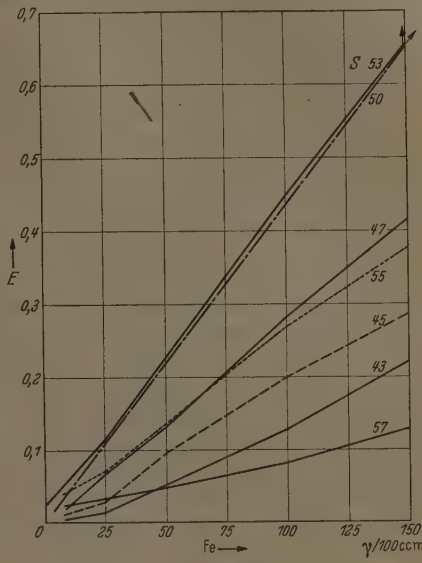


Abb. 20.

Wir mußten nun folgende Fragen lösen:

1. Inwieweit wird die Eisenbestimmung, die Reduktion des Ferrieisens mitinbegriffen, durch Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer und Phosphorsäure beeinträchtigt, bzw. wie lassen sich störende Wirkungen ausschalten? Die genannten Stoffe sind nämlich zum Teil oft Wirk- oder Begleitbestandteile (Mn, Cu, PO_4''') von Arzneizubereitungen, zum Teil bilden sie — wie schon erwähnt — mit α, α'-Dipyridyl oder mit dem Ferri-Ion Komplexe.

2. Wie kann der Ferro- und Ferrieisengehalt (Gehalt an Gesamteisen) von Eisenpräparaten, die im IV. Ungarischen Arzneibuch aufgeführt sind, ohne das beschriebene Zerstörungsverfahren bestimmt werden?

Colorimetrische Bestimmung von Eisen in Gegenwart von Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer und Phosphorsäure.

Ferroeisen. Von der schwach sauren Ferroeisenlösung wird in einen 100 *ccm*-Meßkolben eine 50—100 γ Ferroeisen entsprechende Menge abgemessen. Man säuert mit 1 *ccm* 10%iger Schwefelsäure an, gibt 0,4 *ccm*

1%ige alkoholische Dipyridyllösung, dann 10 *ccm* 20%ige Ammoniumacetatlösung hinzu und ergänzt zu 100 *ccm*. Nach ½ Stde.[1]), die zum vollständigen Entstehen des Ferrodipyridylkomplexes genügt, wird die Extinktion der Flüssigkeit im Pulfrich photometer in der 30 *mm*-Küvette mit dem Lichtfilter S 50 bestimmt. Man nimmt das Mittel aus 3—5 Ablesungen. Als Kompensationsflüssigkeit dient reines Wasser oder noch zweckmäßiger ein Gemenge obiger Lösungen — natürlich ohne Dipyridyllösung. — Eine Extinktion von 0,436 bedeutet 100 γ Ferroeisen in 100 *ccm*.

Nach den Angaben in der Literatur wird die Bestimmung durch Al, Mn, Zn, Hg und Cu, in größeren Mengen auch von Ferrieisen gestört. Aus sehr schwach saurer Lösung scheiden sich auch die Aluminium- und Mangankomplexe ab. Zink und Quecksilber bilden mit dem α, α'-Dipyridyl farblose Verbindungen, Kupfer jedoch gibt einen blauen Komplex. Der störende Einfluß vom Aluminium und Mangan läßt sich durch Verwendung von entsprechend mehr Dipyridyl umgehen, derjenige des Kupfers durch Zugabe von wenig Kaliumcyanid. Größere Mengen von Ferrieisen können nach den Angaben der Literatur durch Kaliumfluorid gebunden werden.

Nach unseren Untersuchungen stört ein dem Ferroeisen gegenüber zehnfacher Überschuß der erwähnten Metalle die Bestimmung nicht. Die störende Wirkung von Kupfer konnten wir durch Auflösen von 0,10 *g* Kaliumcyanid im Reaktionsgemenge beheben. Das Binden von viel Ferrieisen kann statt durch Kaliumfluorid auch durch 1 *ccm* 20%ige Phosphorsäure erreicht werden. Um den Einfluß des bei den Ferroeisenbestimmungen fast immer anwesenden Ferrieisens auszuschalten, halten wir die Zugabe von 1 *ccm* 20%iger Phosphorsäure sowohl zu der zu messenden als auch zu der Kompensationsflüssigkeit für sehr angezeigt. Betreffs anderer störender Momente verweisen wir auf die Angaben bei der Ferrieisenbestimmung mit der Bemerkung, daß die Anwendung von Kaliumrhodanid zur Beseitigung des störenden Einflusses von Kupfer in Gegenwart von mehr Kupfer und wenig Ferrieisen ausgeschlossen ist.

Unsere auf die Bestimmung des Ferroeisens hinzielenden Versuche haben wir in der Tabelle II (S. 183) zusammengefaßt.

Ferrieisen. Dieses kann nach Reduktion als Ferrodipyridylkomplex bestimmt werden. Die Reduktion wird statt mit dem oft Eisen als Verunreinigung enthaltenden Natriumsulfit mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure vorgenommen. Unsere Versuche lehrten uns, daß die Reduktion außer von der Menge der schwefligen Säure von der Acidität und der Temperatur der Lösung, sowie von der Dauer des Reduzierens

[1]) Das Reaktionsgemenge wird im Dunkeln aufbewahrt, da neben dem Ferroeisen Ferrieisen fast immer anzutreffen ist. Und nach unseren Versuchen wird das Ferrieisen durch Licht in Gegenwart des Dipyridylreagenses auch neben Phosphorsäure in Spuren reduziert.

Tabelle II.

Eingemessenes Ferroeisen in 100 *ccm*	Extinktion neben in zehnfachem Überschuß vorliegenden Fremdmetallen (d = 30 *mm*; Lichtfilter S 50)											
	Al		Mn		Zn		Hg		Cu*		$Fe^{\cdots}$**	
	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert
50 γ	0,219 0,216 0,217	0,217	0,218 0,217 0,219	0,218	0,219 0,219 0,217	0,218	0,218 0,216 0,220	0,218	0,218 0,218 0,216	0,217	—	—
100 γ	0,438 0,433 0,438	0,436	0,438 0,435 0,437	0,437	0,438 0,434 0,438	0,437	0,435 0,438 0,435	0,436	0,436 0,434 0,434	0,435	0,435 0,437 0,437	0,436

* Mit 0,1 *g* Kaliumcyanid.

** Mit 1 *ccm* 20%iger Phosphorsäure.

abhängig ist. Im allgemeinen fördern wenig Mineralsäure, ein geringer Überschuß an schwefliger Säure und gelindes Erwärmen die Reduktion. In Gegenwart von Phosphorsäure ist die Reduktion nur unvollständig. Die Reduktion kann jedoch in jedem Fall vollständig gemacht werden, wenn man dem Reduktionsgemenge schon während der Reduktion α, α'-Dipyridyl zusetzt und zugleich dafür Sorge trägt, daß die Acidität der Lösung durch Hinzugabe von Ammoniumacetat hinreichend abgestumpft wird, damit diese zur Bildung des Ferrodipyridyl-Komplexes geeignet ist. Der Ferrodipyridyl-Komplex verschiebt nämlich, als bedeutend beständigerer Komplex, das Reduktionsgleichgewicht praktisch vollständig in der Richtung des Ferroeisens auch in Gegenwart von Phosphorsäure, wenn die Menge der letzteren das Tausendfache der Eisenmenge nicht übersteigt. Doch muß in diesem Fall die Zeitdauer der Reduktion wenigstens 24 Stdn. betragen. Erreicht die Menge der Phosphorsäure das 5000fache des Eisens, so können höchstens 50 γ reduziert werden; mit mehr Eisen bleibt die Reduktion auch nach 48 Stunden unvollständig. Wenn also mehr als die tausendfache Menge Phosphorsäure anwesend ist, so bemißt man die Einwage so, daß höchstens 50 γ Eisen vorliegen. Die Bestimmung des Ferrieisens gestaltet sich nach dem Gesagten wie folgt:

Man wägt in einen 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben so viel von einer gegebenenfalls durch Zerstörung entsprechend vorbereiteten, ferrieisenhaltigen sauren Lösung ein, wie 50—100 γ Eisen entspricht. Das Volumen wird mit Wasser zu etwa 20 *ccm* ergänzt; dann wird so viel 10%ige Schwefelsäure zugegeben, daß deren Menge unter Berücksichtigung der Acidität der 20 *ccm* Lösung 0,5—1% beträgt (als Schwefelsäure berechnet). Das Reaktionsgemenge wird nach Zugabe von 2—2,5 *ccm* einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure 2 Min. lang gekocht und dann abgekühlt. Riecht die Lösung nicht mehr nach Schwefeldioxyd, so gibt man vor dem Abkühlen noch 0,5 *ccm* der Lösung von schwefliger Säure hinzu. Die Flüssigkeit vermengt man mit 0,4 *ccm* 1%iger α, α'-Dipyridyllösung und stumpft mit 10 *ccm* 20%iger Ammoniumacetatlösung ab. Nach 1 Stde. spült man die vom Komplex rot gefärbte Flüssigkeit in einen Meßkolben von 100 *ccm* Inhalt, ergänzt mit destilliertem Wasser bis zur Marke und stellt die Lichtabsorption der Lösung — in 30 *mm*-Küvetten und mit Filter S 50 — fest. Kompensationsflüssigkeit ist ein dem vorigen ganz gleicher Anteil der Ferrieisenlösung, der auf genau dieselbe Art vorbereitet wird, mit dem Unterschied, daß man anstatt des Dipyridylreagenses 96%igen Alkohol gebraucht; es wird dann auch zu 100 *ccm* ergänzt. Man nimmt das Mittel von 3—5 Ablesungen. Eine Extinktion von 0,436 bedeutet 100 γ Ferrieisen in 100 *ccm*.

Dieses Verfahren wird nur dann angewendet, wenn die Eisenlösung keine Phosphorsäure enthält.

In Gegenwart von Phosphorsäure verfährt man wie folgt:

Aus der das Ferrieisen enthaltenden Stammlösung mißt man so viel in einen Meßkolben von 100 *ccm* ein, wie 50—100 γ Eisen entspricht; die Menge der Phosphorsäure soll das 1000fache des Eisens jedoch nicht überschreiten. Beträgt die Menge des eingewogenen Eisens jedoch nur 20—50 γ, so kann die Phosphorsäure das 5000fache des Eisens ausmachen. Zu der auf etwa 20 *ccm* ergänzten Lösung gibt man so viel 10%ige Schwefelsäure, daß deren Menge unter Berücksichtigung der Acidität der 20 *ccm* Lösung 0,5—1% (bezogen auf Schwefelsäure) beträgt. Man gibt dann 2—2,5 *ccm* einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure, 0,4 *ccm* 1%iges Dipyridyl-Reagens und 10 *ccm* 20%ige Ammoniumacetatlösung hinzu und stellt die Mischung für 24 Stdn. beiseite. Danach ergänzt man den Kolbeninhalt auf 100 *ccm* und verfährt weiter, wie oben beschrieben worden ist. Unsere Ergebnisse sind in Tab. III (S. 186) zusammengefaßt.

Da die Bestimmung des Ferrieisens nach stattgehabter Reduktion als Ferrodipyridyl erfolgt, verweisen wir bezüglich des störenden Einflusses der erwähnten Metalle auf das bei der Ferroeisenbestimmung Gesagte mit der Bemerkung, daß wir einen störenden Einfluß von Aluminium auch dann nicht bemerken konnten, als wir zu 100 γ Eisen 1 *g* krystallisierten Alaun gaben. Den störenden Einfluß von Kupfer, wenn dieses in einer Menge von mehr als dem Zehnfachen des Eisens anwesend ist, kann man so ausschalten, daß man gelegentlich der Reduktion mit schwefliger Säure — vor dem Zugeben des Dipyridyl-Reagenses und des Ammoniumacetats — 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung in entsprechender Menge hinzugibt und in der vom Cuprorhodanid abfiltrierten Lösung das Eisen bestimmt. Im übrigen stören die erwähnten Metalle im zehnfachen Überschuß auch in Gegenwart von Phosphorsäure die Eisenbestimmung nicht, wenn es auch vorkommen kann, daß die zu colorimetrierende Lösung infolge der Ausscheidung von Metallphosphaten leicht opalisiert. Die Lösung darf jedoch auf keinen Fall filtriert werden, da nach unseren Versuchen ein beträchtlicher Teil des Ferrodipyridylkomplexes auf dem Filter zurückbleibt. Der Fehler, den die Opalescenz verursacht, kann durch Verwendung einer Kompensationslösung, hergestellt mit einem genau gleichen Anteil der zu untersuchenden Eisenlösung, vermieden werden. Wir betonen hier nochmals, daß zur Kompensationsflüssigkeit statt Dipyridylreagens dieselbe Menge 96%iger Alkohol gegeben werden muß. Unsere auf die Bestimmung von Ferrieisen bezüglichen Versuche sind aus der Tab. IV (S. 187) ersichtlich.

Bestimmung des Ferroeisengehaltes von organischen Eisenverbindungen, die als Medikamente gebräuchlich sind.

Auf Grund des am Anfang Gesagten ist die Bestimmung des Ferroeisengehaltes von arzneilichen Eisenpräparaten um so mehr anzuraten,

Tabelle III.

Eingemessenes Ferrieisen in 100 *ccm*	Extinktion (d = 30 *mm*; Lichtfilter S 50)											
	ohne Phosphorsäure				mit 1000facher Menge Phosphorsäure				mit 5000facher Menge Phosphorsäure			
	nach $^1/_2$ Stde.		nach 2 Stdn.		nach 24 Stdn.		nach 48 Stdn.		nach 24 Stdn.		nach 48 Stdn.	
	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert
25 γ	0,108 0,108 0,110	0,109	0,110 0,110 0,108	0,109	0,109 0,108 0,109	0,109	—	—	0,108 0,107 0,109	0,108	0,109 0,111 0,110	0,110
50 γ	0,217 0,216 0,220	0,218	0,218 0,217 0,220	0,218	0,217 0,220 0,216	0,217	0,214 0,218 0,219	0,217	0,213 0,215 0,211	0,213	0,217 0,215 0,219	0,217
100 γ	0,434 0,440 0,437	0,437	0,442 0,432 0,434	0,436	0,438 0,435 0,430	0,434	0,433 0,438 0,434	0,435	0,408 0,404 0,408	0,407	0,427 0,431 0,430	0,429
150 γ	0,648 0,650 0,651	0,650	0,650 0,654 0,655	0,653	0,643 0,646 0,645	0,645	0,647 0,649 0,649	0,648	0,410 0,410 0,413	0,411	0,627 0,630 0,627	0,628

Tabelle IV.

Eingemessenes Ferrieisen in 100 *ccm*	Anwesende Phosphorsäure	Extinktion neben in 10fachem Überschuß gegenwärtigen Metallen (d=30*mm*; Lichtfilter S 50)									
		Al		Mn		Zn		Hg		Cu*	
		Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert	Einzeln	Mittelwert
50 γ	0,025 *g*	0,219 0,216 0,219	0,218	0,219 0,216 0,217	0,217	0,218 0,218 0,218	0,218	0,217 0,219 0,217	0,218	0,219 0,218 0,220	0,219
100 γ	0,05 *g*	0,431 0,435 0,435	0,434	0,435 0,435 0,437	0,436	0,432 0,436 0,435	0,434	0,434 0,437 0,436	0,436	0,436 0,437 0,435	0,436

* Das Kupfer wurde als Cuprorhodanid abgeschieden.

Tabelle V.

Untersucht	1 *ccm* enthielt				
	$Fe^{\cdot\cdot}$ γ	Gesamteisen γ	Cu * γ	H_3PO_4 *mg*	Trockenrückstand *mg*
Exhepar (Certa)	9,3	37,3	13,3	2,64	—
Procythol (Chinoin) ...	1,1	1,2	0,4	4,31	67,8
Perhepar (Richter) ..	5,3	6,2	—	15,30	296,7**
Campolon (Bayer) ...	4,0	4,4	28,2	12,70	287,5
Ventrepar (Egger) ...	3,3	3,4	0,3	3,84	44,5

* Die Kupferbestimmungen wurden von Gábor Vastagh ausgeführt, der über die colorimetrische Kupferbestimmung an anderer Stelle berichten wird. — ** Ohne Novocain.

als die quantitativen Bestimmungen der Arzneibücher in vielen Fällen, besonders bei den sogenannten galenischen Präparaten, sich bloß auf die Bestimmung des Gesamteisengehaltes beschränken und diesen Bestimmungen oft ein prinzipieller Fehler anhaftet. (Jodometrisches Messen nach partieller Oxydation mit Schwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat!) Von der Aufzählung der in der Literatur übrigens recht spärlich auffindbaren maßanalytischen Methoden, die zur Bestimmung des Ferroeisengehaltes von Arzneipräparaten vorgeschlagen worden sind, können wir hier absehen, da ja diese als allgemein anwendbare Verfahren nicht in Betracht kommen, besonders bei den oft schützende, konservierende Reduktionsmittel neben dem Ferroeisen enthaltenden Arzneispezialitäten.

Die colorimetrische Bestimmung mit Dipyridyl schien schon deshalb aussichtsreich auch zur Untersuchung von stark gefärbten Eisenpräparaten, da ja die Eigenfarbe der Lösung bei der Absolutcolorimetrie sich leicht kompensieren läßt. Eine Schwierigkeit schien eher das Vorbereiten zur Messung bei Präparaten, die leicht ineinander übergehendes Ferro- und Ferrieisen enthalten, zu bereiten, da eine Fixierung des vorliegenden Ferro-Ferriverhältnisses eine Voraussetzung der Untersuchung ist.

Wir fingen unsere diesbezüglichen Untersuchungen mit der sogenannten Tinctura pomi ferrata (entspricht etwa einer Lösung von Extractum malatis ferri) als einem Präparat an, dessen Ferro- und Ferrieisengehalt bekanntlich starken Schwankungen unterworfen ist. Tinctura pomi ferrata enthält meistens einen Bodensatz, der nach den Angaben der Literatur schwer lösliches Ferrosuccinat ist. Wir bestimmten den jeweiligen Ferro- und Ferrigehalt des samt Bodensatz aufgeschüttelten Präparates.

Das aus dem Handel bezogene Präparat enthielt im Anfang keinen Bodensatz; sein Ferroeisengehalt betrug 0,332%, sein Gesamteisengehalt 0,525%. Nach 2 Wochen wies die Tinktur schon einen geringen Bodensatz auf; der Ferroeisengehalt des mit Luft gut umgeschüttelten Präparates hatte sich auf 0,268% vermindert, während der Gesamteisengehalt praktisch unverändert geblieben war (0,535%). Die kleine Abweichung von 2% findet in der Inhomogenität des Präparates befriedigende Erklärung. Nach weiteren 3 Wochen nahm die Menge des Bodensatzes schon erheblich zu; das durch Umschütteln homogenisierte Präparat enthielt, neben unverändertem Gesamteisengehalt, nunmehr nur noch 0,116% Ferroeisen.

Ein an kühlem Ort aufbewahrtes Präparat dürfte haltbarer sein. Jedenfalls ist wahrscheinlich, daß es Reduktionsmittel enthält. Wurde das Präparat dem Licht ausgesetzt und mit Wasser verdünnt, so stieg sein Ferroeisengehalt an, besonders nach Zugabe von wenig Schwefel-

säure und nach gelindem Erwärmen. So stieg der ursprünglich 0,332% betragende Ferroeisengehalt der 0,1% Schwefelsäure enthaltenden Lösung nach Aufkochen und Abkühlen auf 0,386%, nach weiteren 2 Stdn. auf 0,486%. Die ohne Ansäuern verdünnte Tinktur zeigte einen Ferroeisengehalt von 0,350%.

Übrigens wird auch das Ferrieisen des ursprünglich Ferroeisen nur in Spuren enthaltenden Liquor ferri albuminati des Ungarischen Arzneibuches unter ähnlichen Bedingungen, d. h. durch Erwärmen in schwach saurer Lösung in merklichem Maß reduziert. Wir geben hier unsere mit Liquor ferri albuminati ausgeführten Versuche wieder. Es wurden etwa 0,4 *g* Liquor ferri albuminati mit destilliertem Wasser zu 100 *ccm* verdünnt und 10 *ccm*-Anteile dieser Lösung zu Versuchen verwendet, indem wir die zu 20 *ccm* ergänzten Flüssigkeiten mit wechselnden Mengen von 10%iger Schwefelsäure verschiedene Zeit hindurch erwärmten und danach mit dem zu beschreibenden Verfahren auf Ferroeisengehalt untersuchten. Der Einfachheit halber geben wir nur die Extinktionswerte an:

10%ige Schwefelsäure *ccm*	Vorbehandlung	Extinktionswerte
1	sogleich untersucht	0,008
0,2	nach 2 Stdn. untersucht	0,008
1	„ 2 „ „	0,040
0,2	aufgekocht und sogleich untersucht	0,067
1	„ „ „ „	0,098
0,2	aufgekocht und nach 1 Stde. untersucht	0,078
1	„ „ „ 1 „ „	0,170
0,2	2 Min. lang gekocht und sogleich untersucht	0,138
1	2 „ „ „ „ „ „	0,350

Nach dem Gesagten läßt sich der wahre Ferroeisengehalt von Arzneipräparaten nur dann bestimmen, wenn man das Ferri-Ferrogleichgewicht so festlegen kann, daß es bei der nötigen Verdünnung nicht mehr verändert wird. Für diesen Zweck erwies sich die Phosphorsäure als geeignet. Wenn auch das Ferriphosphat unter den angegebenen Versuchsbedingungen in Gegenwart von α, α'-Dipyridyl nicht merklich reduziert wird, ist es doch ratsam, die weiter unten anzugebenden Reaktionszeiten möglichst einzuhalten.

Das Ferri-Ferrogleichgewicht von flüssigen Eisenpräparaten kann also durch Hinzugabe von wenig Phosphorsäure leicht stabilisiert werden. Dies wird durch unsere Versuche an der durch ein äußerst labiles Ferro-Ferrigleichgewicht gekennzeichneten Tinctura pomi ferrata bekräftigt. In einen mit 2 *ccm* 20%iger Phosphorsäure beschickten Meßkolben

wurden etwa 0,2 *g* Tinctura pomi ferrata eingewogen. In Anteilen von je 10 *ccm* wurde nach einem weiter unten zu beschreibenden Verfahren der Ferroeisengehalt zu verschiedenen Zeitpunkten nach Stehen im Dunkeln bestimmt. Auch in der folgenden Tabelle geben wir der Einfachheit halber nur Extinktionswerte an.

Zeitpunkt der Untersuchung	Extinktionswerte
sogleich	0,255
nach $^1/_2$ Stde.	0,254
„ 1 „	0,254
„ $1^1/_2$ Stdn.	0,255
„ 2 „	0,255
„ $2^1/_2$ „	0,255
„ 3 „	0,270

Der gleiche Anteil, mit Phosphorsäure 3 Stdn. lang am Licht gehalten, hatte einen Extinktionswert von 0,307.

Die Angaben dieser kleinen Tabelle beweisen, daß Phosphorsäure bei der Ferroeisenbestimmung von flüssigen Eisenpräparaten als Stabilisator gut zu verwenden ist. Ferner beweisen sie, daß der Ferroeisengehalt von Einwagen verschiedener Größe sich innerhalb der Ablesungsfehler als identisch erwies.

Feste Eisenpräparate wurden in einem Gemenge von 20%iger Phosphorsäure und 38%iger Salzsäure aufgelöst.

Wir teilen nun die Bestimmung des Ferro- bzw. Gesamteisengehaltes der verschiedenen Eisenpräparate in der Form mit, die sich im Laufe unserer Untersuchungen als am zweckmäßigsten erwiesen hat.

Bestimmung des Ferroeisengehaltes von flüssigen Arzneipräparaten.

Das flüssige Eisenpräparat (Tinktur, Sirup, Extrakt) wird in einen mit Korkstopfen verschlossenen 50 *ccm*-Kolben eingewogen, nachdem man ihn mit 1—2 *ccm* 20%iger Phosphorsäure beschickt hat. Die Eisenlösung wird mit der Phosphorsäure sorgfältig vermischt, dann mittels destillierten Wassers in einen Meßkolben übergespült, der bis zur Marke aufgefüllt wird. Bei der Wahl des Kolbens richtet man sich danach, daß unter Berücksichtigung des Eisengehaltes des eingewogenen Präparates die zur Bestimmung gelangenden Lösungen in 10 *ccm* 50 bis 100 γ Eisen enthalten.

In zwei Meßkolben von 100 *ccm* Inhalt werden je 10 *ccm* der obigen Lösung eingemessen. In den einen Kolben gibt man 0,4 *ccm* Dipyridylreagens, in den anderen statt Reagens genau so viel 96%igen Alkohol, dann in beide Kolben je 10 *ccm* 20%ige Ammoniumacetatlösung und

ergänzt den Kolbeninhalt endlich bis zur Marke. Man setzt nun die Kolben an einen dunklen Ort[1]). Nach $\frac{1}{2}-1\frac{1}{2}$ Stdn. stellt man die Extinktion der Lösung fest. Man verwendet 30 *mm* lange Küvetten und Lichtfilter S 50. Die reagensfreie Lösung dient als Kompensationsflüssigkeit. 0,436 E entsprechen 100 γ Eisen je 100 *ccm*.

Bestimmung des Ferroeisengehaltes von festen Präparaten.

Feste Präparate werden sorgfältig zu feinem Pulver verrieben; davon werden entsprechende Anteile in einem 50 *ccm*-Kochbecher in einem Gemenge von 2 *ccm* 20%iger Phosphorsäure und 2 *ccm* 38%iger Salzsäure unter Umschwenken kalt gelöst. Die Lösung wird in einen Meßkolben von entsprechender Größe gespült und dieser mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Betreffs Auswahl der Größe des Meßkolbens und Ausführung der Bestimmung verweisen wir auf das im vorangehenden Teil Gesagte. Bei der Untersuchung von Pillen, Tabletten usw. kann es vorkommen, daß die Stammlösung von unlöslichen Teilchen (Talkum usw.) trüb ist. In diesem Fall verwendet man die abgeklärte oder vorher filtrierte Stammlösung zur Bestimmung.

Wir möchten ausdrücklich betonen, daß die zur Ferroeisenbestimmung bestimmten Lösungen im Dunkeln aufzubewahren sind und nur ganz kurze Zeit dem Licht ausgesetzt werden dürfen.

Bestimmung des Gesamteisengehaltes von organischen und organische Substanzen enthaltenden Arzneipräparaten.

Wir haben gezeigt, daß die Eisenbestimmung auch in gefärbten Flüssigkeiten möglich ist, wenn die in großer Verdünnung sowieso schwache Eigenfarbe der Substanzen, richtiger der dadurch bedingte Fehler, durch Verwendung von Kompensationsflüssigkeit ausgeschaltet wird. Doch kann sogar das in organischer Bindung vorliegende Eisen bestimmt werden, ohne daß die organische Substanz zerstört werden muß. Es genügt ein einige Minuten dauerndes Erwärmen in verdünnt schwefelsaurer Lösung und danach Reduktion mit schwefliger Säure. Unsere neueren Untersuchungen zeigen, daß sogar das Erwärmen überflüssig ist, wenn man in Gegenwart von α, α'-Dipyridyl und Ammoniumacetat ein sehr starkes Reduktionsmittel, z. B. Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$), verwendet. Aus praktischen Gründen ziehen wir jedoch die Reduktion mit schwefliger Säure vor. Bei Liquor ferri albuminati soll man die Verdünnung mit Wasser vornehmen, das durch 1—2 Tropfen 10%iger Natronlauge alkalisch gemacht worden ist. Man säuert nur den der Stammlösung zur Bestimmung entnommenen Anteil mit der vorgeschriebenen Menge Schwefelsäure an. Beim Erwärmen scheidet sich zwar Eiweiß aus und die zu colorimetrierende Lösung opalisiert deswegen etwas, der dadurch

[1]) Vgl. die Fußnote der Seite 182.

Tabelle VI.

Name und Zusammensetzung des Präparates (Die Präparate sind meistens Artikel des IV. Ungar. Arzneibuches)	Ferroeisengehalt				Gesamt-Eisengehalt ohne Zerstörung				Gesamt-Eisengehalt nach Zerstörung				Sollgehalt an Eisen %	Bemerkung
	Einwage g	Verdünnung ccm	Gefunden Eisen % Einzeln	Gefunden Eisen % Mittelwert	Einwage g	Verdünnung ccm	Gefunden Fe % Einzeln	Gefunden Fe % Mittelwert	Einwage g	Verdünnung ccm	Gefunden Fe % Einzeln	Gefunden Fe % Mittelwert		
Liquor Ferri albuminati	—	—	—	—	0,3282 0,3988 0,3519	100	0,300 0,298 0,304	0,301	0,3083 0,3509 0,3055	100	0,298 0,301 0,300	0,300	0,300	Die Bestimmungen wurden in je 10 *ccm*-Anteilen der in der
Tinctura Pomi ferrata	0,1809 0,2424 0,2647	100	0,447 0,447 0,449	0,448	0,1926 0,2041 0,1979	100	0,505 0,506 0,505	0,505	0,2004 0,1895 0,2171	100	0,504 0,505 0,504	0,504	0,500	
Syr. hypophosphorosus comp. (Calc. hypophosphit 3,5%, Ferrolactat 0,5%, Citronensäure 0,5%, Manganchlorür 0,2%, Chininhydrochlorid 0,1%, Extr. Strychni 0,05%, Zucker 55%)	1,0544 0,8644 0,7764	100	0,0877 0,0876 0,0883	0,0879	0,9425 0,7555 0,8976	100	0,0908 0,0911 0,0912	0,0910	0,8188 0,6864 0,8822	100	0,0910 0,0909 0,0913	0,0911	0,0970	
Vinum chinino ferratum (Chinin. ferrocitricum ammoniatum 0,6%, Zucker 20%)	1,8343 1,2879 0,9896	100	0,0561 0,0563 0,0559	0,0561	1,6060 1,3663 1,0460	100	0,0571 0,0572 0,0572	0,0572	1,5063 0,9730 1,1447	100	0,0579 0,0568 0,0571	0,0573	—	
Syrupus ferrochlorati (Eisenchlorür 5%)	0,5046 0,4212 0,3087	1000	2,050 2,069 2,073	2,064	0,6148 0,4490 0,3539	1000	2,067 2,094 2,093	2,085	0,5661 0,4390 0,3016	1000	2,078 2,095 2,068	2,080	2,203	
Syrupus ferrojodati (Eisenjodür 5%)	1,0488 1,0874 1,0336	1000	0,800 0,795 0,801	0,799	1,0914 1,0744 0,9698	1000	0,820 0,813 0,816	0,816	1,0772 0,8874 0,9168	1000	0,813 0,814 0,813	0,813	0,902	

															Gefundenes u. berechnetes Eisen in Milligramm je Pille
Tabelle angegebenen Stammlösungen vorgenommen.															
Liquor Ferri oxychlorati	—	—	—	—	0,3978		7,423		—						3,50
					0,1891	1000	7,368	7,382							
					0,2339		7,354								
Extractum Pomi ferratum	0,3482		1,113		0,5697		1,119		0,4024			1,117			2,50
	0,5927	1000	1,122	1,117	0,6159	1000	1,121	1,122	0,6730	1000		1,121	1,118		
	0,9316		1,115		0,4589		1,125		0,4628			1,115			
Ferrum oxalicum oxydulatum	0,0580		30,05		0,0582		30,32		0,0620			30,28			31,04
	0,0621	2000	29,62	29,77	0,0607	2000	30,24	30,29	0,0610	2000		30,31	30,31		
	0,0684		29,64		0,0770		30,32		0,0752			30,35			
Ferrum lacticum	0,0986		17,31		0,1022		19,74		0,1034			19,70			19,40
	0,0958	2000	17,33	17,36	0,0988	2000	19,73	19,68	0,1008	2000		19,53	19,58		
	0,1024		17,43		0,1060		19,56		0,1004			19,52			
Ferrum carbonicum saccharatum	0,1436		4,744		0,1092		8,464		0,0984			8,484			10,0
	0,1295	1000	4,729	4,744	0,0962	1000	8,487	8,486	0,1055	1000		8,457	8,470		
	0,0993		4,758		0,0976		8,506		0,1365			8,469			
Ferrum albuminatum	—	—	—	—	0,1274		18,79		0,0888			18,89			20,0
					0,0850	2000	18,78	18,84	0,0994	2000		18,96	18,95		
					0,1034		18,94		0,1084			18,99			
Chinin. ferrocitricum ammoniatum	0,1160		0,562		0,0941		14,53		0,0995			14,48		mindestens	14,0
	0,0983	100	0,555	0,556	0,1024	2000	14,54	14,54	0,0980	2000		14,51	14,50		
	0,1022		0,552		0,1005		14,56		0,1044			14,50			
Pilulae Ferri jodati (0,05 *g* Eisenjodür je 1 Pille)	0,2346		6,10		0,1493		6,32		0,1677			6,36			9,02
	0,1975	1000	6,11	6,10	0,1660	1000	6,35	6,34	0,1374	1000		6,32	6,32		
	0,2157		6,09		0,1550		6,34		0,1770			6,29			
Pilulae Ferri carbonici (0,05 *g* Eisen II-carbonat je 1 Pille)	0,0986		19,15		0,0890		19,96		0,0868			19,92			24,10
	0,0830	1000	19,20	19,16	0,0771	1000	20,07	20,02	0,0805	1000		20,03	19,97		
	0,1017		19,12		0,0828		20,04		0,0745			20,01			

verursachte Fehler wird jedoch durch die genau so erfolgte Vorbereitung der Kompensationsflüssigkeit ausgeglichen. Ist die Trübung stärker, so kann die Stammlösung — natürlich vor dem Zugeben des Dipyridylreagenses — abfiltriert werden. Sind feste, unlösliche Stoffe vorhanden, so kann man die Stammlösung auch absitzen lassen und verwendet den überstehenden klaren Anteil der Flüssigkeit.

Unsere Bestimmungen, die ohne Zerstörung ausgeführt worden sind, haben wir auch so kontrolliert, daß wir das fragliche Präparat nach dem eingangs beschriebenen Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxyd-Zerstörungsverfahren mineralisierten. Wir bemerken, daß wir einen etwaigen Eisengehalt der verwendeten Reagenzien durch sog. Blindversuche oft kontrolliert haben. Die Ergebnisse unserer Bestimmungen des Ferro- und Gesamteisengehaltes von Präparaten, die oft in der Praxis vorkommen, haben wir in der Tabelle VI (S. 192/93) zusammengestellt. Wie hieraus ersichtlich ist, stimmen die ohne und mit vorheriger Zerstörung ausgeführten Eisenbestimmungen innerhalb der Versuchsfehler gut überein.

Bestimmung des Gesamteisengehaltes von flüssigen Präparaten.

Flüssige Eisenpräparate (Tinkturen, Sirupe, Extrakte usw.) werden in einen mit Korkstopfen verschlossenen 50 *ccm*-Kolben eingewogen. Der Liquor ferri albuminati wird mit 1—2 Tropfen 10%iger Natronlauge versetzt. Die mit wenig Wasser verdünnten Lösungen werden in einen Meßkolben gespült und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Größe des Kolbens wird so gewählt, daß — unter Berücksichtigung des Eisengehaltes des eingewogenen Präparates — die zur Bestimmung gelangende Lösung in 10 *ccm* 50—100 γ Eisen enthält. In zwei 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben mißt man je 10 *ccm* der Stammlösung ein. In jeden Kolben gibt man 1 *ccm* 10%ige Schwefelsäure und hält den Kolbeninhalt 4—5 Min. lang in gelindem Kochen. Dann gibt man 2—2,5 *ccm* einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure in die Kolben und kocht noch 1—2 Min. gelinde. Die Kolben werden von der Flamme entfernt und, wenn nötig (wenn kein SO_2-Geruch wahrnehmbar ist), mit 0,5 *ccm* der Lösung von schwefliger Säure versetzt; nach dem Abkühlen gibt man in den einen Kolben 0,4 *ccm* Dipyridylreagens, in den anderen 0,4 *ccm* 96%igen Alkohol, dann in jeden 10 *ccm* 20%ige Ammoniumacetatlösung. Nach ½ Stde. wird der Kolbeninhalt in einen 100 *ccm*-Meßkolben übergespült und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Endlich bestimmt man die Extinktion in 30 *mm*-Küvetten mittels Filters S 50. Die kein Dipyridylreagens enthaltende Lösung dient als Kompensationsflüssigkeit. Eine Extinktion von 0,436 bedeutet 100 γ Eisen in 100 *ccm* Lösung.

Bestimmung des Gesamteisengehaltes von festen Präparaten.

Diese werden sorgfältig zu feinem Pulver verrieben; davon wird ein abgewogener Anteil in einem 50 *ccm*-Kochbecher mit 5 *ccm* 10%iger

Schwefelsäure auf kleiner Flamme so lange erwärmt, bis sich das Pulver aufgelöst hat. Ferrum albuminatum wird bis zum Weißwerden erwärmt. Aus Ferrojodidpillen wird beim Erwärmen Jod frei, das durch einige Tropfen der Lösung von schwefliger Säure reduziert wird. Die abgekühlten Lösungen werden in Meßkolben von entsprechender Größe übergespült, bis zur Marke aufgefüllt und, wenn nötig, filtriert (Pillen, Tabletten usw. enthalten oft in Wasser unlösliche Bestandteile) oder absitzen gelassen. In 10 *ccm*-Anteilen dieser Stammlösung wird das Eisen so bestimmt, wie dies oben bei den flüssigen Präparaten beschrieben worden ist.

Die in unserer Arbeit mitgeteilten Verfahren haben wir nicht nur bei der Untersuchung der in der Tabelle VI (S. 192/93) zusammengestellten Eisenpräparate mit Erfolg verwendet, sondern auch bei der Untersuchung von anderen Arzneizubereitungen, insbesondere von Arzneispezialitäten. Es dürfte von Interesse sein, diejenigen Versuchsresultate hier mitzuteilen, welche die bei der Behandlung der perniciösen Anämie gebrauchten Leber- und Magenpräparate betreffen. Es wurden bei diesen nicht nur der Ferro- und der Gesamteisengehalt, sondern auch die Phosphorsäure und das Kupfer bestimmt. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle V (S. 187) zusammengefaßt; sie dürften unseres Erachtens wertvolle Beiträge zur Kenntnis der genannten Präparate liefern.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
H. Mesech.

Elektrolyse. J. J. Lurje und L. B. Ginsburg[1]) bestimmen Kupfer und Wismut in Blei-Zinkerzen durch innere Elektrolyse ohne Verwendung von Diaphragmen. Für die Apparatur benötigt man als Kathode ein Platindrahtnetz, als Anode eine Bleiplatte, die durch Kupferdraht mit der Kathode fest verbunden wird[2]).

Die durch Zersetzung des Erzes[3]) mit Salpetersäure schließlich erhaltene Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, mit 10 *ccm* 80%iger Essigsäure versetzt und auf 200 *ccm* verdünnt. Nach Erwärmen auf 85°C wird so lange Hydrazinsulfat zugesetzt[4]), bis die Lösung entfärbt ist. Die Elektroden — die Kathode wird vorher gewogen — werden für 30 bis 40 Min. in die auf etwa 85° C erhitzte Lösung gebracht. Dann werden sie nacheinander in 5%iger Natriumacetatlösung[5]), die mit Essigsäure

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 424 (1937). — [2]) Betreffs der Maße und der Form der Elektroden vgl. das Original. — [3]) Die Verfasser teilen zwei Verfahren zur Zersetzung sulfidischer und oxydischer Erze mit. — [4]) Um die oxydierende Wirkung des immer in relativ großer Menge vorhandenen dreiwertigen Eisens auszuschalten. — [5]) Das abgeschiedene Bleisulfat geht dadurch wieder in Lösung.

angesäuert und auf 80° C erwärmt ist, und in mit Essigsäure versetztem Wasser gewaschen; schließlich wird die Kathode allein nach Beseitigung der Drahtverbindung mit Alkohol gewaschen und hierauf bei 105° getrocknet. Der gewogene Niederschlag (Summe des Kupfers und Wismuts) wird in verdünnter Salpetersäure gelöst. Nach Zugabe von 0,2 *g* Alaun wird Wismut zusammen mit Aluminium durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat auf die übliche Weise gefällt. Der gegebenenfalls umgefällte Niederschlag wird in Schwefelsäure gelöst. Das Wismut kann nach Zugabe von 1,5—2 *g* Kaliumjodid und eines Tropfens Stannochloridlösung colorimetrisch bestimmt werden.

Die abzuscheidende Kupfermenge darf 20 *mg* nicht überschreiten. Arsen und Antimon stören in ihrer höheren Wertigkeitsstufe nicht. Eine Beimengung von Silber darf durch kleine Mengen von Chlor- oder Jod-Ionen entfernt werden.

Kleine Mengen Silber in Gegenwart verschiedener anderer Metalle und besonders in Galena-Erzen und Pyriten bestimmt J. G. Fife[1]) durch innere Elektrolyse[2]).

I. In salpetersaurer Lösung kann das Silber in Gegenwart großer Mengen Blei und kleiner Mengen Kupfer und Wismut bei 60° C gefällt werden. Gute Resultate wurden erhalten, wenn der Anodenraum je 100 *ccm* 1 *g* Kupfer (als Nitrat) und 0,1 *ccm* konz. Salpetersäure, der Kathodenraum — in insgesamt 300 *ccm* — neben dem zu bestimmenden Silber (als Nitrat vorhanden) 10 *g* Blei (als Nitrat), 9 *ccm* konz. Salpetersäure und verschiedene Mengen Kupfer- und Wismutnitrat enthielt. Bei Mengen über 8,5 *mg* Silber ergab die Methode zu niedrige Resultate. Die Dauer der Elektrolyse betrug — auch in den späteren Fällen — im Durchschnitt 30 Min.

II. Bei der Abscheidung des Silbers aus ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Kupfer arbeitete der Verfasser unter folgenden Bedingungen: Der Anodenraum enthielt 0,1 *g* Kupfer (als Cuprinitrat), 2 *g* Ammoniumnitrat und 3 *ccm* Ammoniak (D 0,88) auf 100 *ccm*. Im Kathodenraum befanden sich — in etwa 300 *ccm* Flüssigkeit — neben dem zu bestimmenden Silber (als Nitrat vorhanden) 9 *ccm* Ammoniak (D 0,88), verschiedene Mengen Cuprinitrat sowie 7 *g* Natriumsulfit[3]). Die Kathodenlösung wird kurze Zeit erhitzt, bis sie entfärbt ist; die Elektrolyse wird dann bei 70° C ausgeführt.

Zur Silberbestimmung in Galena-Erzen elektrolysiert man zunächst den Salpetersäureauszug unter entsprechender Anwendung der für die Methode I gegebenen Vorschriften. Den Salpetersäurerückstand behandelt man bei Zimmertemperatur 1 Stde. mit 10%iger Kaliumcyanidlösung. Das Filtrat wird mit Salpetersäure angesäuert und der Cyanwasserstoff sorgfältig vertrieben. Das restliche Silber wird dann aus ammoniakalischer Lösung nach den unter II gegebenen Vorschriften abgeschieden.

[1]) Analyst **62**, 723 (1937). — [2]) Betreffs der Apparatur siehe H. J. S. Sand, Analyst **55**, 309 (1930); vgl. diese Ztschrft. **83**, 127 (1931). — [3]) Um das Cuprinitrat zu reduzieren; das Kupfer muß im Kathodenraum in der Cuproform vorliegen.

III. Nach einer weiteren Methode können kleine Silbermengen in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart großer Mengen Kupfer und Ferroeisen und kleiner Mengen Nickel, Arsen und Zink bestimmt werden. Der Verfasser fand gute Resultate mit einer Anodenflüssigkeit, die auf 100 *ccm* 5 *g* Kupfer (als Kupfersulfat) und 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure enthielt. In der Kathodenlösung (insgesamt 300 *ccm*) befanden sich neben dem zu bestimmenden Silber (als Nitrat) 5 *g* Eisen (als Ferrosulfat), 5 *g* Kupfer (als Sulfat) und verschiedene Mengen Schwefelsäure, Nickel-, Zink- und Hydrazinsulfat[1]) sowie Natriumarsenit. Es wurde bei 60° C elektrolysiert.

Anschließend empfiehlt der Verfasser eine Methode für die Silberbestimmung in Kupfer-Eisen-Pyriten. Der Schwefelsäureauszug des Pyrits wird unter entsprechender Anwendung der Methode III elektrolysiert. Das restliche Silber wird — wie bei der Behandlung der Galena-Erze angegeben — mit Kaliumcyanidlösung ausgezogen und aus ammoniakalischer Lösung abgeschieden.

Die elektrolytische Analyse von Weiß- und Gelbmetallegierungen ist Gegenstand einer Arbeit von S. Torrance[2]), in der sich der Verfasser die Ergebnisse früherer Untersuchungen[3]) weitgehend nutzbar macht.

1. Analyse von Weißmetall (Antimon, Kupfer, Blei, Zinn). In der Herstellung der Lösung, der Abscheidung des Antimons und Kupfers sowie deren Trennung hält sich der Verfasser im wesentlichen an die von A. I. Lindsey und H. J. S. Sand[3]) gegebenen Vorschriften. Aus der von Kupfer und Antimon befreiten Lösung werden nach Zugabe von Hydrazinchlorid (1 *g*) Zinn und Blei bei Zimmertemperatur und bei einer Hilfsspannung von 0,7 Volt niedergeschlagen (Dauer 20 Min.). Der Niederschlag wird in 15 *ccm* Salpetersäure, 5 *ccm* Flußsäure und 15 *ccm* Wasser gelöst; die Stickoxyde werden abgedampft. Bei bleireichen Legierungen (über 25%) wird das Blei als Dioxyd — nach Verdünnung auf 150 *ccm* — bei 90—95° C mit einem Strom von 6—6,5 Amp./Sek. abgeschieden (Dauer 20 Min.). Bei bleiarmen Legierungen setzt man vor dem Verdünnen 20 *ccm* einer Bleinitratlösung hinzu (0,5%ig an Blei), da das Blei aus flußsaurer Lösung erst von einer bestimmten Konzentration an niedergeschlagen wird, und elektrolysiert unter den oben gegebenen Vorschriften. Den richtigen Bleigehalt erhält man aus dem Gewicht des Bleidioxydniederschlages nach Abzug der dem zugesetzten Blei entsprechenden Menge Bleidioxyd unter Benutzung des empirischen Umrechnungsfaktors 0,866. Das Gewicht des Zinns ergibt sich aus der Differenz.

2. Analyse von Gelbmetall (Kupfer, Blei, Zinn, Zink). Etwa 0,3 *g* der Legierung werden in einer Lösung von 10 *ccm* Salzsäure (D 1,16), 2 *ccm*

[1]) Dreiwertiges Eisen stört bei der Elektrolyse. — [2]) Analyst **62**, 719 (1937). — [3]) A. Lassieur, Bull. Soc. chim. de France (4) **39**, 1167 (1926); vgl. diese Ztschrft. **71**, 468 (1927); A. Lassieur, Elektroanalyse rapide, S. 190 (1927). — A. J. Lindsey und H. J. S. Sand, Analyst **59**, 328 und 335 (1934); vgl. diese Ztschrft. **102**, 124 (1935). — Ella M. Collin, Analyst **54**, 654 (1929); vgl. diese Ztschrft. **83**, 141 (1931).

Salpetersäure (D 1,42), 10 *ccm* Wasser und 1 *g* Ammoniumchlorid gelöst. Man fügt 5 *ccm* Salzsäure und — nach Verdünnung auf 150 *ccm* — 1 *g* Hydrazinchlorid hinzu. Aus dieser Lösung wird das Kupfer — zusammen mit etwa anwesendem Arsen — bei 50° C und einer Hilfsspannung von 0,4 Volt abgeschieden (Dauer 20 Min.). Der Niederschlag wird in einem Gemisch von 5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,82), 5 *ccm* Salpetersäure und 10 *ccm* Wasser gelöst. Nach Vertreibung der Stickoxyde wird die Lösung auf 150 *ccm* verdünnt und das Kupfer bei Zimmertemperatur und bei einer Hilfsspannung von 0,4 Volt rein abgeschieden (Dauer 20 Min.).

Die Abscheidung des Zinns und Bleis wird, wie unter 1. beschrieben, durchgeführt. Nach Entfernung dieser Metalle wird die ursprüngliche Lösung mit Brom oxydiert. Die farblose Flüssigkeit wird mit Ammoniak bis zum Umschlagspunkt von Phenolphthalein versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Spuren von Ferrihydroxyd werden abfiltriert. Das Eisen kann nach Lösen des Hydroxydniederschlages in Salzsäure colorimetrisch mit Rhodanid bestimmt werden[1]). Das Zink wird aus dem mit 10 *ccm* konz. Ammoniak versetzten Filtrat bei Zimmertemperatur mit einer Stromstärke von 3 Amp./Sek. niedergeschlagen (Dauer 20 Min.).

H. Mesech.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Klockmann. H. Mesech. H. Barber. C. Mahr.

Gold. Nach J. Seath und F. E. Beamish[2]) kann Gold auch bei Gegenwart von Tellur und Selen durch Hydrochinon quantitativ gefällt werden. Tellur läßt sich im Filtrat nach Einstellen des erforderlichen Säuregrades mit Hilfe von Schwefeldioxyd und Hydrazinhydrochlorid[3]) einwandfrei bestimmen, während Selen z. T. bereits mit dem Gold ausfällt und deshalb im Filtrat zu niedrig gefunden wird. *Arbeitsvorschriften: a) Trennung von Gold und Tellur:* Die Analysenlösung wird 1,2 n an Salzsäure gemacht, zum beginnenden Sieden erhitzt und, anfangs sehr langsam, mit 0,5%iger Hydrochinonlösung gefällt. Man setzt das Kochen weitere 5 Min. fort, um das Ausflocken des Goldniederschlages zu befördern, filtriert mittels eines geeigneten Filtertiegels (A 2) und wäscht mit etwa 75 *ccm* Wasser nach. Das Filtrat wird auf 4 n-Salzsäure-Konzentration gebracht und mit einer wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd unter Zusatz von Hydrazinhydrochlorid gefällt. Der Niederschlag wird unter Verwendung eines Porzellanfiltertiegels A 2 abfiltriert, zunächst mit Wasser, nötigenfalls noch mit Alkohol gewaschen und 45 Min. bei 105° in Kohlendioxyd-Atmosphäre getrocknet. Die Anwendung einer Kohlendioxyd-Atmosphäre empfiehlt sich nach Versuchen der Verfasser ganz allgemein bei allen Tellur- und Selenniederschlägen, die mittels

[1]) F. Sutton, A systematic handbook of volumetric analysis, S. 265 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 373 (1937); vgl. hierzu auch diese Ztschrft. **113**, 37 (1938). — [3]) W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 258 (1929).

Schwefeldioxyds erzeugt sind. Die Belegzahlen zeigen für Gold wie für Tellur Höchstabweichungen von wenigen Zehntel-Prozent. — *b*) *Trennung des Goldes von Selen.* Man verfährt zur Fällung des Goldes wie unter Gold — Tellur beschrieben. Die kleine mitfallende Menge Selen verbrennt beim Glühen des Niederschlages, so daß die Goldbestimmung nicht gestört wird. — *c*) Bezüglich einer *Bestimmung von Gold und Tellur in Gegenwart von Silber* sei auf die Originalarbeit verwiesen.

R. Klockmann.

Quecksilber. Mit der volumetrischen Bestimmung des Quecksilbers — besonders in organischen Verbindungen — befaßt sich eine Arbeit von M. Fitzgibbon[1]). Die Quecksilberlösung wird nach Zerstörung der organischen Verbindung, die weiter unten kurz beschrieben wird, nötigenfalls filtriert. Das Filtrat wird mit Kaliumjodid versetzt in einer Menge, die genügt, das lösliche Doppelsalz zu bilden (etwa 1 *g*), mit 5 n-Natronlauge alkalisch gemacht (ungefähr 5 *ccm* im Überschuß) und auf etwa 60° C erhitzt. Dann werden 2 *ccm* frisch hergestellter, warmer 2,5%iger Gelatinelösung und unter kräftigem Wirbeln 3—4 *ccm* 40%ige Formaldehydlösung hinzugefügt. Diese Mischung wird bei Zimmertemperatur mit Essigsäure angesäuert, auf einmal mit 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung versetzt und gerührt. Der Jodüberschuß wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert (1 *ccm* einer 0,1 n-Jodlösung entspricht 0,01003 *g* Quecksilber).

Wichtig für die Erzielung zufriedenstellender Resultate ist die Herstellung der Quecksilberlösung. Einfache aliphatische Quecksilberhalogenide (z. B. die höheren Alkylmercurichloride) werden durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zu Mercurisulfat zersetzt. Etwa auftretende Reduktionsprodukte können durch nachträglichen Zusatz von Bromwasser, dessen Überschuß durch Kochen entfernt werden muß, oxydiert werden. Leicht flüchtige und stabile Alkylverbindungen werden sicherer durch reines Brom zersetzt. Das entstehende Reaktionsgemisch wird in der üblichen Weise mit Schwefelsäure erhitzt. Die Verkohlungen, die beim Erwärmen aromatischer Verbindungen mit Schwefelsäure auftreten, können durch einige Tropfen konz. Salpetersäure beseitigt werden. Für die Zersetzung der organischen Quecksilberverbindungen bringt der Verfasser zwei Beispiele (Äthylmercurichlorid und Hydroxymercurichlorophenol).

Neben Cuprisalzen stören u. a. solche Substanzen, die durch Jod in essigsaurer Lösung oxydiert werden. H. Mesech.

Kupfer. Für die colorimetrische Bestimmung von Kupfer mit Natriumdiäthyl-dithiocarbamat werden von T. P. Hoar[2]) zwei Modifikationen vorgeschlagen, welche die besonders für die Gegenwart mäßiger Mengen Eisen geltenden Methoden abkürzen sollen. Die erste Vorschrift ist anwendbar bis zur fünfundzwanzigfachen Menge Eisen und einer beträchtlichen Menge Zink; die zweite gilt bis zur etwa hundertfachen Menge Eisen, wird aber durch Zink gestört.

[1]) Analyst **62**, 654 (1937). — [2]) Analyst **62**, 657 (1937); vgl. hierzu diese Ztschrft. **117**, 135 (1939).

1. Zu 10 oder 20 *ccm* einer entsprechend verdünnten Lösung (0,005 bis 0,025 *mg* Kupfer/*ccm*), die das Eisen im dreiwertigen Zustand enthält, werden 10 *ccm* einer Citronensäurelösung (200 *g*/*l*) und 8 *ccm* einer Ammoniaklösung (100 *g*/*l*) gegeben[1]) und dann 5 *ccm* einer Lösung von Gummi arabicum[2]); darauf wird gemischt. Nun werden 5 *ccm* einer 0,2%igen Natriumdiäthyl-dithiocarbamat-Lösung zugesetzt und auf 50 *ccm* aufgefüllt. Die Messung der Farbintensität erfolgt in einer 1 *cm*-Zelle mit einem Lovibondtintometer, abgelesen in „gelben Einheiten". Diese Messung wird mit einer anderen, gleich großen Menge der Kupferlösung ohne Zugabe der Reagenslösung wiederholt, um die durch das Eisen verursachte Färbung festzustellen. Durch Subtraktion erhält man die wahren „gelben Einheiten". Die Kupfermenge ergibt sich durch Vergleich mit einer Eichkurve, die man mit Lösungen bekannten Kupfergehaltes erhält. Kommt es mehr auf Schnelligkeit als auf größte Genauigkeit an, so kann man die Eisen- und die Gesamtfärbung hintereinander mit derselben Probe bestimmen, indem man nach Messung der Eisenfarbe 1 Tropfen einer 2%igen Lösung des Reagenses direkt in die Meßzelle gibt.

Zur Zerstörung von anwesendem Nitrit wird die ursprüngliche Lösung schwach mit Salpetersäure angesäuert, mit 0,5 *g* Harnstoff versetzt und kurze Zeit gekocht. Bei Gegenwart eines größeren Überschusses von Zink muß die Lösung stärker ammoniakalisch gemacht werden als oben angegeben.

2. Pyrophosphatmethode. Zu 10 oder 20 *ccm* der nahezu neutralen Kupferlösung (0,005—0,025 *mg* Kupfer/*ccm*) werden 10 *ccm* Natriumpyrophosphatlösung (40 *g*/*l*) und 5 *ccm* der schon erwähnten Lösung von Gummi arabicum gegeben, gut gemischt und 0,2% Natriumdiäthyldithiocarbamat-Lösung zugesetzt; nun wird auf 50 *ccm* aufgefüllt. Die Farbintensität wird wieder in gelben Farbeinheiten mittels eines Lovibondtintometers in einer 1 *cm*-Zelle gemessen. Der Kupfergehalt wird wie bei der ersten Methode durch Vergleich mit einer Eichkurve ermittelt.

H. Mesech.

Zink. Über die quantitative elektrolytische Abscheidung von Zink aus citronensaurer Lösung haben R. Winchester und L. F. Yntema[3]) eine eingehende Untersuchung durchgeführt. Sie geben nachstehende Vorschrift an. Zu ungefähr 175 *ccm* Zinksulfatlösung, die frei von anderen Metallen sein soll (mit Ausnahme von Aluminium, Chrom, Magnesium und Zinn), fügt man 1,5 *g* Citronensäure und nachher 40%ige Natronlauge zu, um die Lösung gegen ein Methylrot-Methylenblaugemisch neutral oder schwach sauer zu machen. Diese Lösung wird auf 200 *ccm* verdünnt und 1—2 Stdn. lang elektrolysiert, bis 1 *ccm* der Lösung bei Zusatz von 0,5 *ccm* Schwefelwasserstoffwasser nur mehr schwache Opalescenz zeigt. Man verwendet eine Netzkathode aus Kupfer oder eine verkupferte Netzkathode aus Platin und eine rotierende Platinanode. Der Strom soll durchschnittlich 1 Amp. je

[1]) Um die Reaktion des Eisens mit dem Reagens zu verhindern. — [2]) 1%ige Lösung, bereitet durch Lösen bei 50°, Abkühlen und Zugeben von 1 *ccm* Toluol. — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 254 (1937).

Quadratdezimeter betragen. Um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, ist das Becherglas während der Elektrolyse zu bedecken. Die Elektroden werden sorgfältig gereinigt, in Aceton getaucht, bei 85° getrocknet und dann gewogen.

Zur Bestimmung von Zink mit Hilfe von Oxychinolin in den Nichteisenlegierungen verwendet L. D. Rasskin[1]) eine Abänderung des Verfahrens von R. Berg[2]). Das Zinkoxychinolat wird mit Kaliumpermanganat titriert, wobei 1 Mol Zink 6 Molen Kaliumpermanganat entspricht.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Zink in Kupfererzen und deren Verhüttungsprodukten wird von J. J. Lurje und W. F. Nekljutina[3]) angegeben.

Man löst ½—2 *g* Erz in 30 *ccm* Königswasser, gibt 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu und dampft bis zur Sirupdicke ein. Dann wird mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt und durch Erwärmen gelöst. Nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff wird filtriert, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und das Filtrat ausgekocht. Man oxydiert das Eisen mit Salpetersäure und dampft bei geringem Zinkgehalt das Filtrat auf 50 *ccm* ein. Die Lösung wird mit Kaliumrhodanid und dann mit Natriumfluorid versetzt, bis sie gelb oder farblos ist. Dann wird das Zink mit 10 *ccm* $K_2Hg(CNS)_4$-Lösung (aus 27 *g* QuecksilberII-chlorid + 39 *g* Kaliumrhodanid in 1000 *ccm* Wasser hergestellt) unter Umrühren gefällt. Nach ½ Stde. (bei sehr geringen Mengen nach 1 Stde.) wird filtriert und bis zur Entfernung der Säure gewaschen. Der Niederschlag wird dann mit dem Filter in einer Stöpselflasche unter Zusatz von 5 *ccm* Chloroform, 20 *ccm* konz. Salzsäure und 5 *ccm* Wasser mit Kaliumjodat titriert, bis das Chloroform entfärbt ist (1 Zn = 6 KJO_3). Soll das Kupfer in derselben Probe bestimmt werden, so wird nach dem Lösen und nach Zusatz der Schwefelsäure auf 10 *ccm* eingedampft. Dann wird auf 100 *ccm* verdünnt und mit Sodalösung bis zur beginnenden Trübung neutralisiert.

Der Niederschlag wird mit 20 *ccm* Schwefeldioxydlösung gelöst. Hierauf wird auf 40° erwärmt und mit 2%iger Kaliumrhodanidlösung das Kupfer gefällt. Für je 0,05 *g* Kupfer sind 10 *ccm* KCNS-Lösung zu verwenden. Der Niederschlag wird nach dem Aufkochen filtriert und mit 1%iger Kaliumsulfitlösung gewaschen. Dann wird das Filtrat mit Salpetersäure oxydiert, bis 1 Tropfen der Lösung mit Kaliumferricyanid keine Blaufärbung mehr gibt. Nach Zusatz von wenigen Tropfen Kaliumrhodanidlösung gibt man Natriumfluorid bis zur Entfärbung zu und bestimmt nunmehr in der Lösung das Zink wie oben angegeben. Den Rhodanidniederschlag verwendet man zur titrimetrischen Bestimmung des Kupfers mit Kaliumjodat.

---

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1129 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3679 (1937). — [2]) Diese Ztschrft. **71**, 171 (1927). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1174 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3189 (1937).

Zur Bestimmung von Zink in metallischem Cadmium wird von denselben Verfassern[1]) eine neue Methode mitgeteilt. 10 *g* metallisches Cadmium werden in 120 *ccm* Salzsäure (1:3) gelöst; dann werden zweimal je 2 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) zugegeben. Darauf werden zuerst 4 *g*, nach 20 Min. 1 *g* und nach Umrühren nach nochmals 20 Min. noch 1 *g* Aluminiumspäne zugefügt. Das Aluminium und das ausgefällte Cadmium werden abfiltriert und mit 2%iger Salzsäure gewaschen. Das Filtrat wird mit 15 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) versetzt und bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen eingedampft. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser auf 200 *ccm* verdünnt; dann setzt man 5 *g* Weinsäure zu und neutralisiert mit Ammoniak gegen Methylorange. Für je 100 *ccm* Lösung setzt man 5 *ccm* Schwefelsäure zu, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtriert das Cadmiumsulfid ab. Man neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak und setzt für 100 *ccm* Lösung 5 *ccm* Essigsäure zu. Es wird wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet und das ausgeschiedene Zinksulfid abfiltriert. Da dieser Niederschlag noch Aluminium enthält, wird er in Salzsäure gelöst und das Aluminium mit Ammoniak gefällt. Durch nochmaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff wird Zinksulfid abgeschieden; dieses wird abfiltriert, ausgewaschen, zu Zinkoxyd geglüht und gewogen.

Über die Bestimmung kleiner Mengen Zink durch Anwendung von Dithizon macht P. L. Hibbard[2]) Mitteilung. Diese Methode wird für den Zinknachweis in tierischen, vegetabilischen und vielen anderen Substanzen empfohlen, da sie sehr empfindlich ist.

Reagenzien: 1. Dithizon; 15 *mg* in 100 *ccm* Chloroform. Wenn das handelsübliche Reagens nicht rein genug ist, muß es nach einer geeigneten Vorschrift gereinigt werden. 2. Chloroform; es soll das Dithizon leicht lösen und damit eine grüne Farbe geben; schlägt diese Farbe in Gelb um, so muß das Chloroform durch Destillation mit Thiosulfat und verd. Natronlauge gereinigt werden. 3. Ammoniak; frei von Zink. Ammoniak (D 0,9) wird mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt. 4. Wasser; frei von Zink. Das Wasser wird mehrfach mit in Chloroform gelöstem Dithizon geschüttelt, oder es wird destilliertes Wasser in einer Pyrexapparatur destilliert. 5. Ammoniumcitrat. Eine 10%ige Citronensäurelösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einer Lösung von Dithizon in Chloroform geschüttelt, bis kein Zink vorhanden ist. 6. Salzsäure; man läßt Salzsäure langsam in konz. Schwefelsäure rinnen und fängt das Gas in Wasser auf. Erhitzen ist nicht nötig.

Die Extraktion des Zinks mit Dithizon. Die Lösung, die zur Untersuchung gelangt, wird alkalisch gemacht. Wenn sie sich dabei trübt, so fügt man bis zur Lösung der Trübung Salzsäure zu sowie 1 oder 2 *ccm* Ammoniumcitrat und macht wieder alkalisch. Dann fügt man wenige Tropfen Dithizonlösung zu und 5 *ccm* Chloroform, schüttelt stark und läßt zur Abscheidung absitzen. Wenn sich die Farbe nicht geändert hat, ist kein Zink vorhanden. Die Anwesenheit von Zink wird durch Rotfärbung angezeigt. In diesem Fall wird noch so lange Dithizon zugegeben, bis die

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 587 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1741 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 127 (1937).

Lösung purpurrot gefärbt ist. Das Wasser soll gelb sein; nur bei Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen bleibt es farblos. Dann wird das Dithizon abgetrennt, neuerdings mit frischer Lösung geschüttelt und die zweite Lösung zu der ersten gegossen. Diese Lösung soll grün bleiben, da das Zink schon beim erstenmal extrahiert sein soll. Der Überschuß an Dithizon in der abgetrennten Lösung wird durch Schütteln mit ammoniakhaltigem Wasser (0,02 n-Lösung) entfernt. Zu starke Ammoniaklösung zerstört die Farbe. Die Reinigung ist beendet, wenn die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Die Chloroformlösung soll rot sein. Wenn außer Zink andere Elemente vorhanden sind, die mit Dithizon reagieren, ändert sich die Farbe. Die Lösung ist nun zur Zinkbestimmung bereit. Man wasche nicht länger als unbedingt notwendig, da sonst die Werte zu niedrig ausfallen. Die Zinkmenge entspricht je nach der Intensität der Farbe 0 bis 10 γ. Größere Mengen lassen sich auf diesem Weg schwer bestimmen. Die Vergleichslösung enthält 10 γ Zink. Sind die zu bestimmenden Zinkmengen sehr gering, so wird mit einer Lösung von 5 γ Zink verglichen. Ein Blaufilter erleichtert den Vergleich. Für nicht allein Zink enthaltende Lösungen empfiehlt es sich, die Vergleichslösung mit annähernd denselben Bestandteilen herzustellen.

Die Bestimmung durch Titration mit Brom. Für Mengen von 5—30 γ hat sich eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, von der 1 *ccm* 10 γ Zink entspricht, als sehr geeignet erwiesen. Die Lösung ist hellgelb, die Färbung entspricht der von 2 Tropfen Methylorangelösung in 50 *ccm* alkalischer Lösung. Die Lösung wird gegen eine Dithizonlösung mit 10 γ Gehalt gestellt. Dies entspricht fast genau einer 0,001 n-Thiosulfatlösung. Mit Chloroform ist die Lösung nur wenige Stunden haltbar. Zu der in einer Stöpselflasche befindlichen Dithizonlösung wird die Bromlösung unter heftigem Schütteln zugetropft, bis die Lösung farblos oder bei sehr großem Zinkgehalt schwach gelb ist. Der Endpunkt ist nicht sehr scharf. Um das überschüssige Brom zu ermitteln, gibt man nach 1 Min. 1 *ccm* 20%ige Kaliumjodidlösung, etwas Stärke und 5 *ccm* Wasser (das 1% Natriumbicarbonat enthält) zu. Durch das überschüssige Brom wird Jod frei, das man mit Thiosulfat titriert.

Trennung von Zink und Blei. Die ursprüngliche Lösung wird alkalisch gemacht und mit einer Lösung von Dithizon in Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Waschen werden 2 *ccm* einer 5%igen Kaliumrhodanidlösung zugefügt; dann wird geschüttelt und getrennt. Das Blei bleibt im Chloroform gelöst, das mit wenig Wasser gewaschen und abgetrennt wird. Das Waschwasser kommt zu der wäßrigen Lösung von Kaliumrhodanid, die nun das Zink enthält. Diese Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Dieser trockene Rückstand wird in wenig Salzsäure und Wasser gelöst, nötigenfalls ein wenig erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Zink wie gewöhnlich bestimmt.

Trennung von Zink und Kupfer. Nach der üblichen Extraktion mit Dithizon wird der Überschuß an Dithizon weggewaschen; dadurch werden auch Eisen, Calcium und andere Elemente abgetrennt. Die Lösung wird mit 0,5 n-Salzsäure (5 *ccm*) ausgeschüttelt. Dann wird das Chloroform

in einen anderen Trichter abgegossen. Die Säure wird mit wenig Chloroform gewaschen, das dann zu der ersten Menge gegeben wird. Jetzt wird das Chloroform noch einmal mit 5 *ccm* Salzsäure geschüttelt. Man läßt die Chloroformlösung, die das Kupfer enthält, ab und vereinigt die Säuremengen, um aus ihnen wie gewöhnlich das Zink zu bestimmen. Nun entfernt man den Überschuß an Dithizon und kann das Kupfer colorimetrieren. Die Methode ist nicht sehr genau. Zum Schluß weisen die Verfasser auf verschiedene Schwierigkeiten hin und machen Angaben zu deren Vermeidung.

Über die Anwendung von Crotonaldehyd zur Verminderung der Nachfällung von Zink auf Kupfersulfid berichten J. R. Caldwell und H. V. Moyer[1]). Nach einem Hinweis auf die Schwierigkeit der Trennung der Sulfide von Zink und Kupfer verweisen die Verfasser auf zahlreiche Versuche, bei denen durch Zusatz von geringen Mengen Aldehyd eine genaue Trennung der beiden Elemente erreicht worden ist. Crotonaldehyd hat sich als besonders geeignet erwiesen. Als Beispiel wird angeführt, daß bei einer Lösung, die 0,125 *g* Zink und 0,125 *g* Kupfer enthält, im Durchschnitt 4 *mg* mit dem Kupfer ausgefällt wurden, während bei einem Zusatz von 0,05 *ccm* Crotonaldehyd nur 0,07 *mg* Zink mitgefällt wurden. Auch nach 6stündigem Stehen wurden nur 0,25 *mg* Zink bei Zusatz von Crotonaldehyd mitgefällt, hingegen waren es 18 *mg* ohne Zusatz von Crotonaldehyd. Anscheinend reagiert Crotonaldehyd mit dem adsorbierten Schwefelwasserstoff und setzt seine Wirksamkeit an der Oberfläche des Kupfersulfids herab, so daß er keine Zinkfällung mehr verursachen kann.

Die Ergebnisse einer kritischen Untersuchung über die Trennung des Zinks von Kobalt, Nickel und Mangan mit Schwefelwasserstoff und über die Nachfällung des Zinks bei der Fällung mit Anthranilsäure teilt E. A. Ostroumow[2]) mit. Die Methode von C. Mayr[3]) ist sehr geeignet für die Trennung des Zinks von Nickel, Mangan und Eisen, aber nicht für die Trennung von Kobalt. Für die Trennung nach J. R. Caldwell und H. V. Moyer[4]) schlägt der Verfasser, im Gegensatz zu diesen Autoren, die Verwendung von einer genügenden Menge Acrolein vor; überdies ist auf die Geschwindigkeit des Gasstromes zu achten. Um die Fällung von Kobalt auf dem Filter beim Abfiltrieren des Zinks zu verhindern, wird der in den Filterfasern haftende Schwefelwasserstoff durch geeignete Behandlung des Filters unschädlich gemacht. Für sehr kleine Mengen Zink erscheint dem Verfasser die Fällung als Anthranilat nach H. Funk und M. Ditt[5]) als am geeignetsten. Ostroumow ist der Ansicht, daß es sich auch bei der Zink-Kobalttrennung um die gleiche Nachfällung handelt, wie sie I. M. Kolthoff und E. B. Pearson[6]) bei der Zink-Kupfertrennung eingehend studiert haben, und daß sie durch das Tempo des Schwefelwasserstoffstromes, das Erwärmen und das Stehenlassen der Fällung verursacht wird.

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 90 (1937). — [2]) Ann. Chim. anal. appl. **19**, 145, 173 (1937). — [3]) Diese Ztschrft. **92**, 166 (1933). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **110**, 284, 285 (1937). — [5]) Diese Ztschrft. **91**, 332 (1933). — [6]) Vgl. auch diese Ztschrft. **104**, 322 (1936).

Eine Schnellanalyse für Zink-Natrium-Amalgam gibt H. A. Liebhafsky[1]) an. Zu einer gewogenen Menge Zink-Natrium-Amalgam wird in einem trockenen Erlenmeyerkolben ungefähr das Doppelte des dem vorhandenen Natrium äquivalenten Volumens an n-Schwefelsäure mit einer Pipette langsam zugegeben. Dabei entweicht unter Aufbrausen Wasserstoff. Der Säureüberschuß wird mit Lauge (Phenolphthalein) abgestumpft. Das von Natrium freie Zinkamalgam wird in eine Zelle gegeben und die elektromotorische Kraft gegen bekanntes Zinkamalgam als Vergleichselektrode gemessen (mit einer Lösung, die an Zinksulfat molar und an Schwefelsäure 0,05 m ist, als Elektrolyt). Der unbekannte Zinkgehalt wird dann aus der gemessenen elektromotorischen Kraft unter Anwendung der Nernstschen Gleichung errechnet. Es ist zu beachten, daß Zinkamalgam von der Nernstschen Gleichung abweicht.

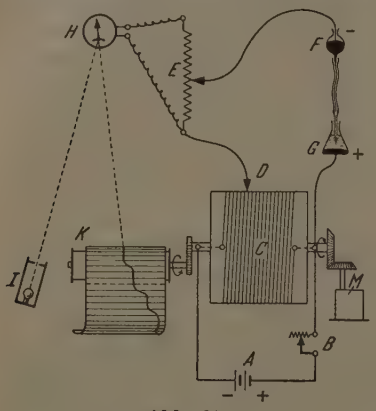
Über die Analyse von Zink- und Cadmiumbädern berichten W. R. Meyer und D. D. Daniels[2]). Um den Zinkgehalt in alkalischen Bädern zu bestimmen, wird mit Kaliumferrocyanid titriert, während die Bestimmung von Cyan durch Titration mit Silbernitratlösung erfolgt. Für die Cadmiumbestimmung wird die Lösung zuerst mit Schwefelsäure erhitzt, um die Cyanide zu zerstören, dann werden die organischen Substanzen mit Salpetersäure zersetzt. Kupfer wird elektrolytisch entfernt und Eisen mit Ammoniak gefällt. Zum Schluß wird Cadmium mit Kaliumferrocyanid titriert. H. Barber.

Stahl und Eisen. Über einen neuen Vakuumofen und seine Anwendung zur Sauerstoffbestimmung im Stahl haben G. Thanheiser und E. Brauns[3]) berichtet. Dieser neue Ofen weist im wesentlichen folgende Vorteile auf. Es fehlt der große Querschnitt des Kohlespiraleofens, der durch Gummi abgedichtet werden muß; die zu erhitzenden Graphitmassen sind klein. Die sich entwickelnden Gase kommen nur mit Quarzteilen in Berührung, von denen sich die Metallbeschläge leicht mit Säure entfernen lassen. Metalle werden nicht auf hohe Temperaturen erhitzt. Die Graphit-Tiegel sind einfach geformt und daher billig. Die Heizrohre haben eine lange Lebensdauer und sind daher sehr wirtschaftlich. Da die Leerwerte sehr gering sind, wird man den Ofen auch zur Bestimmung anderer im Stahl vorhandener Gase heranziehen können. Endlich wird der Einfluß des Mangangehaltes untersucht und dabei festgestellt, daß er sehr von den Arbeitsbedingungen, besonders von der Kühlung abhängt.

Über die Anwendung der polarographischen Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander in Stählen haben G. Thanheiser und G. Maaßen[4]) eingehende Untersuchungen angestellt. Zuerst geben die Verfasser eine Beschreibung der Apparatur (Abb. 21, S. 206). Diese besteht im wesentlichen aus einer Walzenbrücke mit Gleichstromquelle, einem Spiegelgalvanometer, der photo-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 176 (1937). — [2]) Metal Clean. Finish. **8**, 821 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 444 (1937). — [3]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **9**, 435 (1935/36). — [4]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **10**, 441 (1937).

graphischen Aufnahmeeinrichtung und der Elektrolysier-Einrichtung. Von der Walzenbrücke wird mit einem Schleifkontakt eine von 0 bis 3,8 Volt stets wachsende Spannung der Tropfkathode zugeführt. Das Spiegelgalvanometer wird durch eine Spaltlampe in der Weise beleuchtet, daß der reflektierte Lichtstrahl auf das photographische Papier fällt. Die Walze und die Papierrolle sind gekoppelt, so daß eine Umdrehung beider Teile einer Zunahme um 0,2 Volt und dem Ablauf von 1 *m* Papier entspricht. Die Verfasser stellen eingehende Untersuchungen über die Auswertung der Polarogramme an und kommen zu nachstehenden Ergebnissen. Dreiwertiges Eisen stört bei diesen Untersuchungen, jedoch ist beim Auflösen von Stählen die Oxydation nicht zu vermeiden. Daher wird das Eisen zuerst mit Ammoniak ausgefällt; man braucht den Niederschlag nicht unbedingt zu entfernen, man kann auch die überstehende



A = Akkumulator.
B = Spannungsregler.
C = Walzenbrücke.
D = Schleifkontakt.
E = Empfindlichkeitsregler.
F = Quecksilbertropfkathode.
G = Elektrolysiergefäß mit Bodenanode.
H = Spiegelgalvanometer.
I = Spaltlampe.
K = photographisches Papier.
M = Motor.

Abb. 21.

klare Lösung verwenden. Um Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen, wird Stickstoff durch eine Waschflasche mit Ammoniak eingeleitet.

Für die Trennung von Nickel und Kupfer in Stählen wird folgende Vorschrift angegeben. *Reagenzien:* 1. Salzsäure (1:1). 2. Ammoniaklösung, ammoniumchloridhaltig: 1 *kg* Ammoniumchlorid wird mit 2 n-Ammoniakflüssigkeit aus frisch destilliertem Ammoniak auf 10 *l* aufgefüllt. 3. Leimlösung: 0,5 *g* Tischlerleim werden in 100 *ccm* heißem Wasser gelöst.

0,1 *g* Stahl wird in einem Becherglas mit 3—5 *ccm* Salzsäure aufgelöst. Hierauf wird mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert und zur Trockne eingedampft. Der ganz trockene Abdampfrückstand wird mit genau 1 *ccm* Salzsäure und einem Tropfen Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Das Ganze wird in einen 50 *ccm*-Meßkolben gespült und bis zu einer vorher angebrachten 10 *ccm*-Marke aufgefüllt. Dann werden 20—25 *ccm* Ammoniaklösung unter starkem Schütteln in zwei Teilen zugegeben. Nach dem Abkühlen fügt man 5 Tropfen Leimlösung zu, füllt auf 50 *ccm* auf, schüttelt und filtriert durch ein Faltenfilter.

In 50 *ccm*-Waschflaschen werden 10—20 *ccm* des Filtrates durch 20 Min. dauerndes Einleiten von Stickstoff vom Sauerstoff befreit. Der Stickstoff wird vorher durch eine Waschflasche mit Pyrogallol-Lösung und eine solche mit Ammoniakflüssigkeit hindurchgeleitet. Durch Umkehren der das Filtrat enthaltenden Waschflaschen wird dann die Lösung in das Untersuchungsgefäß gebracht. Nun kann die polarographische Aufnahme erfolgen. Da Kupfer bei 0,34—0,54 Volt und Nickel bei 1,1 Volt abgeschieden wird, kann die Bestimmung beider Metalle nebeneinander erfolgen.

Für die Bestimmung von Nickel und Kobalt sind folgende Reagenzien erforderlich: 1. Salzsäure (1:1). 2. Bariumcarbonat-Aufschlämmung; 250 *g* fein gepulvertes Bariumcarbonat werden unter Schütteln in 1000 *ccm* Wasser eingetragen.

0,1 *g* Stahl wird in einem Becherglas mit 3—5 *ccm* Salzsäure gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert, zur Trockne eingedampft und der Abdampfrückstand mit 1 *ccm* Salzsäure und einem Tropfen Salpetersäure aufgenommen. Die Lösung wird in einen Meßkolben gespült und unter Schütteln mit 10 *ccm* Ammoniumchlorid- und 10 *ccm* Bariumcarbonatlösung versetzt. Nach Zugabe von 5 Tropfen Leimlösung wird auf 50 *ccm* aufgefüllt, geschüttelt und filtriert. Dann wird Stickstoff eingeleitet, wobei die Lösung klar bleiben muß. Ist dies nicht der Fall, so läßt man absitzen und filtriert nochmals. Dann wird, wie vorher angegeben, weiter behandelt.

Außerdem wurde die Möglichkeit, Spuren von Kupfer, Nickel und Kobalt in technischen Eisensorten zu bestimmen, untersucht. Die Anwendung des polarographischen Verfahrens ermöglicht rasche Untersuchungen und bedeutet eine große Ersparnis an Chemikalien.

A. Eder[1]) hat eine wichtige Verbesserung an dem Apparat zur volumetrischen Bestimmung von Kohlenstoff in Stählen und Ferrolegierungen vorgenommen.

Durch eine Zusatzbürette ist es möglich, Kühl- und Absperrflüssigkeit auf gleicher Temperatur zu halten. Weiter besitzt der Apparat eine Ventilflasche, die das „Durchgehen" der Verbrennungsgase durch die Niveauflasche verhindert. Schließlich weist der Verfasser darauf hin, daß es angezeigt erscheint, für hochgekohlte und niedriggekohlte Stähle zwei verschiedene Büretten zu verwenden, da sonst aus der Absperrflüssigkeit Kohlensäure aufgenommen oder abgegeben wird und so falsche Werte entstehen.

H. J. van Royen und H. Grewe[2]) haben ein Gerät zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Roheisen beschrieben, das es ermöglicht, Natronasbest für die Absorption des Kohlendioxyds zu verwenden. Man kann die Apparatur neu füllen, ohne sie auseinander zu nehmen. Bei einmaligem Durchleiten ist es möglich, das Gas in der ersten Bürette zu messen, es dann durch das Absorptionsgefäß in die zweite Bürette zu drücken und dort wieder zu messen. Die beiden

[1]) Chem. Ztg. **61**, 476 (1937). — [2]) Stahl u. Eisen **57**, 1201 (1937).

Büretten sind nebeneinander angebracht, so daß eine Skala für beide ausreicht. Dauer der Bestimmung 30 Min.

F. Willems[1]) hat eine verbesserte Versuchseinrichtung zur Bestimmung geringer Kohlenstoffgehalte im Stahl angegeben. In ein Fällungsrohr, das eine Filterplatte enthält, wird zuerst Baritlauge eingefüllt. Aus einem Röhrenofen wird das durch Verbrennen der Probe entstehende Kohlendioxydgas in das Fällungsrohr geleitet, wobei sich die dem gebildeten Kohlendioxyd entsprechende Menge Bariumcarbonat quantitativ abscheidet. Die unverbrauchte Baritlauge wird in eine Saugflasche abgesaugt und titriert. Dann wird eine neue Saugflasche angeschlossen, der Niederschlag mit warmer Salzsäure gelöst, aus dem Fällungsrohr in die Saugflasche gebracht und das Barium dort als Sulfat gefällt.

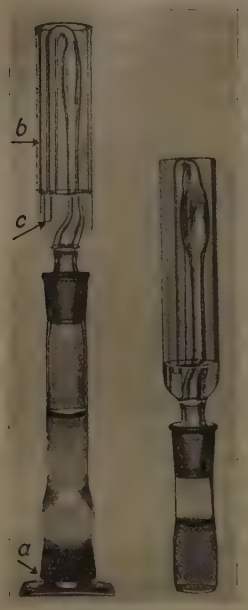


Abb. 22.

Lösungsgefäße für die Stickstoffbestimmung.
Links: Lösungsgefäß für Oberflächenuntersuchungen.
Rechts: Normales Lösungsgefäß.
a = Probekonus, durch Schliff mit dem Zylinder verbunden.
b = Aufsatz, c = Austrittsstelle der Wasserstoffblasen.

Eine mikrochemische Bestimmung des Stickstoffs im Stahl unter besonderer Berücksichtigung der Untersuchung von Oberflächen wird von P. Klinger und W. Koch[2]) mitgeteilt.

Es wird ein Lösungsgefäß gezeigt, das die Ablösung bestimmter Schichten gestattet (Abb. 22). Zu diesem Zweck wird aus der Oberfläche des zu untersuchenden Werkstückes ein Konus herausgedreht. Auf diesen Konus wird ein Glaszylinderchen vollkommen dicht aufgeschliffen, so daß der Konus den Boden darstellt. Nach dem Wägen des gereinigten Konus wird die Oberfläche mit Salzsäure weggelöst. Der Konus wird nachher gewogen und so die gelöste Menge bestimmt. Nach Bestimmung der Zeit für das Lösen einer bestimmten Menge kann man die Schichttiefe berechnen. Für die Bestimmung wird folgende Vorschrift angegeben. Die zu untersuchende Menge (mindestens 0,1 *g*) wird in 5 *ccm* Salzsäure (D 1,12) gelöst. Dann werden 40 *ccm* Natronlauge (50%ig) und 5 *ccm* Ferrosulfatlösung (15%ig) im Destillationsapparat durch Durchblasen von Wasserdampf von Stickstoffverunreinigungen befreit, bis das Destillat mit Neßlerschem Reagens keine Färbung gibt. Hierauf wird die Stahllösung tropfenweise in die heiße Lauge gegeben. Man leitet erneut Wasserdampf hindurch und fängt in einem Meßkolben rund 98 *ccm* des Destillates

[1]) Arch. f. Eisenhüttenwesen **11**, 183 (1937/38). — [2]) Techn. Mitt. Krupp **5**, 61 (1937).

auf. Das Destillat wird bei 20° mit 2 *ccm* Neßlers Reagens versetzt, kräftig geschüttelt und nach 3 Min. photometriert. Der Stickstoffgehalt wird nach Ermittlung der Extinktion mit Hilfe einer Kurve graphisch ermittelt. Bei Stickstoffmengen unter 0,001% wird die Einwage zweckmäßig 3—5 *g* betragen. Man löst dann die Substanz in 30—40 *ccm* Salzsäure und verwendet bei der Destillation 100 *ccm* Lauge und 15 *ccm* Ferrosulfatlösung.

Eine Methode zur Bestimmung von Zirkonium in Stählen mittels n-Propylarsinsäure haben H.H. Geist und G.C. Chandlee[1]) ausgearbeitet. 3 *g* Stahl werden in 40 *ccm* konz. Salzsäure gelöst; dann wird die Lösung mit konz. Salpetersäure oxydiert, zur Trockne eingedampft, der Abdampfrückstand mit Salzsäure aufgenommen, die Lösung wieder eingedampft und der Rückstand $^1/_2$ Stde. bei 105° getrocknet. Hierauf nimmt man mit 10 *ccm* Salzsäure auf und bringt den Rückstand unter Erwärmen in Lösung. Nachdem man auf 100 *ccm* verdünnt hat, wird heiß filtriert und gut mit heißem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird im Platintiegel geglüht und fluoriert. Der Fluorierungsrückstand wird mit Soda aufgeschlossen. Man behandelt die Schmelze mit heißem Wasser, filtriert und wäscht gut aus. Das Filtrat wird aufbewahrt und der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen (ein großer Überschuß ist zu vermeiden). Die Schmelze wird mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure behandelt. Nach dem Filtrieren wird gut gewaschen und dieses zweite Filtrat mit dem ersten vereint. Man verdünnt die Filtrate auf 300 *ccm*, erhitzt und fällt das Zirkonium mit 40—50 *ccm* einer 5%igen Lösung von n-Propylarsinsäure. $^1/_2$ Stde. wird digeriert; dann wird noch heiß filtriert. Der Rückstand samt dem Filter wird in das erste Becherglas gegeben und langsam unter Erwärmen mit 10 *ccm* konz. Salzsäure gelöst. Nach dem Verdünnen auf 100 *ccm* wird das Zirkonium mit 10 *ccm* Reagens noch einmal gefällt. Nach 30 Min. langem Digerieren wird filtriert und gut mit heißem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird mit dem Filter in einem Porzellantiegel verascht, über einem Méker brenner geglüht und dann nach dem Erkalten als ZrO_2 gewogen. Wenn Zinn vorhanden ist, wird so lange Ammoniumjodid zugegeben und geglüht, bis das Gewicht konstant ist. Die Bestimmung ist für Mengen von 0,1% Zirkon in Stählen geeignet. Ti, Al, Cr, Co, Ni, Cu, U, V, Th, Mo, W stören nicht.

Für einige Anwendungsmöglichkeiten von Überchlorsäure im Eisenhüttenlaboratorium gibt A. Raab[2]) die Vorschriften bekannt. Diese enthalten Angaben über die Bestimmung von Silicium, Mangan, Phosphor und Chrom in Gußeisen und -Stählen und über die Analyse von Schnelldrehstahl.

Eine Modifikation des Apparates von H. de Nolly[3]) zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisenlegierungen empfiehlt B. P. Selenetzky[4]); diese abgeänderte Apparatur soll eine vollständige Verbrennung des Metalles gewährleisten.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 169 (1937). — [2]) Angew. Chem. **50**, 327 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **55**, 585 (1916). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1391 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2217 (1937).

I. Musatti und G. Ziliani[1]) haben eine Arbeit über den Sauerstoff in Stählen veröffentlicht. In dem ersten Teil, der die Bestimmung des Gesamtsauerstoffes behandelt, werden besonders die Verbesserungen der letzten Zeit und neue Apparate besprochen.

Ein Probeentnahmeverfahren für flüssigen Stahl zur Sauerstoffbestimmung nach dem Hertyverfahren[2]) gibt J. Gapanowitsch[3]) an, das im wesentlichen die Konstruktion eines Schöpflöffels zum Inhalt hat; dieser Löffel ist geeignet, unter der Schlackendecke Proben zu entnehmen und wird dann verschlossen, so daß kein Luftzutritt möglich ist.

Die Methoden zur Bestimmung des Eisens in Nickel-Chrom- und Nickel-Chrom-Eisenlegierungen untersucht F. P. Peters[4]). Er empfiehlt für Mengen über 6% Eisen die Kupferronfällung. Ist über 1% Vanadin vorhanden, muß mit Kaliumbichromat und Diphenylamin als Indikator titriert werden.

Die Ergebnisse einer Untersuchung über die Verwendbarkeit von 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure (Ferron) als Reagens zur colorimetrischen Bestimmung von Ferri-Eisen teilen J. H. Yoe und R. T. Hall[5]) mit. Es wurde eine 0,2%ige Ferronlösung als Reagens verwendet. Die Standard-Eisenlösung wurde nach folgender Angabe hergestellt. 0,7020 *g* Ferroammoniumsulfat $[FeSO_4(NH_4)_2SO_4 . 6 H_2O]$ wurden in 100 *ccm* Wasser gelöst; zur Vermeidung von Hydrolyse gab man 5 *ccm* konz. Schwefelsäure zu, oxydierte mit Bromwasser und füllte nach Abkühlung auf 1 Liter auf. Für die colorimetrische Bestimmung wurden 50 *ccm*-Neßler-Röhren verwendet. Die Untersuchungen ergaben, daß anscheinend $^1/_3$ Äquivalent $Fe^{\cdots}$ mit 1 Mol Ferron reagiert. Kupfer-Ionen und sonstige färbende Ionen stören und dürfen nicht anwesend sein.

Von Kobalt und Nickel kann zweimal so viel anwesend sein wie Eisen, von Aluminium fünfmal, von Titan nur eine Spur und von Chrom ebensoviel wie Eisen. Phosphorsalze stören zuerst, nach längerem Stehenlassen erscheint aber die Farbe. Sulfate, Chloride und Nitrate stören nicht. Die p_H-Konzentration soll zwischen 2 und 3 liegen. Für Ferri-Konzentrationen unter $1 . 10^{-6}$ *g* soll der p_H-Wert 2,5 sein unter Verwendung einer Pufferlösung aus Salzsäure und saurem Kaliumphthalat; man gibt 0,25 *ccm* (5 Tropfen) Ferron zu. Für $1—2 . 10^{-6}$ *g* wird 1 *ccm* Ferron, für Mengen über $2 . 10^{-6}$ *g* werden 2 *ccm* Ferron zugegeben. Wegen der starken Intensität der grünen Farbe ist die Bestimmung für größere Mengen nicht geeignet. Es läßt sich mit dieser Methode eine Änderung von 5 γ feststellen. Die Verfasser haben zahlreiche Analysen von Silicaten, Bauxit, Ton, Flußspat, Dolomit und Legierungen durchgeführt und in den meisten Fällen gute Werte erhalten.

W. M. Peschkowa und A. D. Jegorow[6]) haben untersucht, inwie-

[1]) Metallurgia ital. **29**, 99 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2718 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **92**, 200 (1933). — [3]) Stahl (russ.) **6**, 80 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3993 (1937). — [4]) Chemist-Analyst **26**, 6 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3679 (1937). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **59**, 872 (1937). — [6]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 885 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5000 (1937).

weit die Bestimmung kleiner Mengen Eisen in Phosphaten mit Hilfe von Sulfosalicylsäure möglich ist. Die Verfasser weisen darauf hin, daß bei den Verbindungen des dreiwertigen Eisens mit der 1,2,5-Sulfosalicylsäure stark gefärbte Verbindungen entstehen, die durch die Anwesenheit von PO_4'''-Ionen nicht gestört werden. Es ist also auch in den Fällen, in denen die Rhodanidmethode versagt, auf diese Weise eine colorimetrische Bestimmung möglich. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist in alkalischer Lösung 0,001 *mg* (Gelbfärbung) und in saurer Lösung 0,005 *mg* $Fe^{...}$ in 20 *ccm*. Es wird daher das Arbeiten in alkalischer Lösung empfohlen. Für 0,01 *mg* Eisen muß man mindestens 1 *ccm* 5%ige Sulfosalicylsäure zusetzen. Weiter geben die Verfasser eine Vorschrift für die Eisenbestimmung in Phosphaten bekannt. Die zu untersuchende Probe wird in wenig Wasser bei 60° gelöst und die Lösung mit 10%iger Sulfosalicylsäure versetzt. Wenn sich die Lösung trübt, wird ein wenig Säure zugegeben. Dann wird die klare Lösung mit 10%igem Ammoniak versetzt und colorimetriert.

Eine Schnellmethode zur Eisenbestimmung in titanhaltigen Erzen wird von L. Kebrich[1]) mitgeteilt. 1 *g* der zu untersuchenden Probe wird, je nach dem Kieselsäuregehalt, ein- oder mehrmals mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit 10 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Zu der Lösung wird eine stark salzsaure Zinnchlorürlösung gegeben und nach dem Farbloswerden der Lösung noch Mercurichlorid. Hierauf wird die Eisenbestimmung durchgeführt.

Über den Nachweis von Spuren von Eisen in Quecksilbersalzen teilt L. Kulberg[2]) folgendes mit. Wenn man zu einer Lösung, die zwischen 0,1 und 0,3 *g* Quecksilber enthält, 0,7—1,6 *g* trockenes Ammoniumrhodanid gibt und nach dessen vollständiger Lösung 0,3 *g* krystallisiertes Zinksulfat, so bildet sich ein roter Niederschlag, der Eisen anzeigt. Es ist vorteilhaft, wenn man bei wenig Eisen 2 *ccm* einer Mischung aus Äther und Alkohol zufügt, wodurch die Reaktion deutlicher wird. Die Reaktion zeigt bis 0,0002% Eisen, bezogen auf Quecksilber, an.

Abb. 23.

Eine Bestimmung von Eisen in einfachen und biologischen Medien haben P. L. Kirk und G. T. Bentley[3]) für Mengen von 2—5 γ Eisen ausgearbeitet. Der Vorgang besteht in einer Reduktion der Probe mit Cadmiumamalgam und nachfolgender Oxydation mit Cerisulfat.

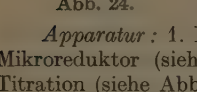


Abb. 24.

Apparatur: 1. Ein Muffelofen zum Veraschen der Substanz. 2. Ein Mikroreduktor (siehe Abb. 23), Inhalt 0,1—0,2 *ccm*. 3. Eine Schale zur Titration (siehe Abb. 24). *Reagenzien:* 1. 5%ige Schwefelsäure, frei von Eisen. 2. 3%iges Cadmiumamalgam (gut vor Luft abzuschließen). 3. 0,01 n-

[1]) Chemist-Analyst **25**, 83 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3525 (1937). — [2]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1090 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4398 (1937). — [3]) Mikrochemie **21**, 250 (1937).

Cerisulfatlösung (die Lösung darf nicht mit organischen Substanzen in Berührung kommen). 4. 0,01 n-Lösung von Mohrschem Salz. Die 0,1 n-Stammlösung ist unter Leuchtgas aufzubewahren. 5. Phenanthrolin-Ferrosulfatlösung als Indikator. 6. Natriumhypochloritlösung.

Durchführung der Bestimmung. Die zu untersuchende Lösung wird in den Reduktor pipettiert und angesäuert. Je nach der Eigenart der Lösung erfolgt das Ansäuern in verschiedener Weise. Die Lösung muß während der ganzen Reaktion sauer sein. Zu der Lösung gibt man 30 *cmm* Cadmiumamalgam zu und schüttelt 10 Min. Am Ende der Reduktion und vor dem Öffnen des Reduktors gibt man den doppelten Überschuß Cerisulfatlösung in die Titrationsschale. Wenn man aus dem Reduktor einen Teil der Lösung mit einer Pipette zugefügt hat, wird der Überschuß der Cerisulfatlösung mit der Lösung von Mohrschem Salz zurücktitriert, bis eine bleibende rötliche Färbung auftritt. Durch einen Blindversuch wird der Verbrauch an dieser Lösung von Mohrschem Salz mittels der Cerisulfatlösung festgestellt. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen wird der Eisengehalt berechnet. Daher ist es auch nicht nötig, die genaue Einstellung der Cerisulfatlösung zu kennen. Blut wird im Platintiegel verascht und die Asche im Muffelofen zur Rotglut erhitzt. Dann muß die Lösung auf das 5fache verdünnt werden, da sonst zuviel Eisen vorhanden ist. Bei zu starkem Glühen gibt es leicht unlösliche Verbindungen, die man dann mit Schwefelsäure abrauchen muß.

Die Differenz zwischen dem Verbrauch bei der Blindprobe und dem nach der Reduktion erhaltenen Wert, multipliziert mit der Normalität der Lösung des Mohrschen Salzes, ergibt die Zahl der Mikroäquivalente an Eisen im reduzierten Teil. Diese Zahl wird mit dem Verhältnis des Gesamtvolumens des Reduktors zu dem verwendeten Teil und mit dem Atomgewicht des Eisens multipliziert und ergibt die Anzahl γ Eisen in der Probe. H. Barber.

Halogene. Zum Nachweis des Chlor-Ions behandeln A. I. Velculescu und Jeanette Cornea[1]) den Silberhalogenid-Niederschlag mit einer Lösung aus 1 Teil 40%igem Formalin und 10 Teilen 0,1 n-Natronlauge. Die abfiltrierte Lösung gibt bei Gegenwart von Cl′ nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitratlösung eine Fällung von Silberchlorid. Aus dem zurückbleibenden ausgewaschenen Halogensilber-Niederschlag kann das dem Chlor-Ion entsprechende Silber mit warmer, verdünnter Salpetersäure ausgezogen und ebenfalls als Silberchlorid nachgewiesen werden.

H. Herlemont[2]) bestimmt Spuren von Chlor im Magnesium in der Weise, daß er die Probe in silbernitrathaltiger Salpetersäure auflöst, den abfiltrierten und ausgewaschenen Silberchlorid-Niederschlag in Ammoniak auflöst, die Lösung auf 50 *ccm* auffüllt, mit Natriumsulfid versetzt und die erhaltene Silbersulfidfärbung mit der Sulfidfärbung bekannter Silbermengen vergleicht.

[1]) Bull. Sect. sci. Acad. roum. **19**, 47 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 948 (1938). — [2]) Métaux et Corrosion **12**, 73 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1835 (1938).

Vor einiger Zeit zeigten A. Bloom und W. M. McNabb[1]), daß man Silbernitrat mit Kaliumjodidlösung titrieren kann, wenn man Ceriammoniumsulfat und Stärke als Indikator zusetzt. Dadurch wird nach der vollständigen Ausfällung des Silberjodids aus dem überschüssigen Kaliumjodid Jod freigemacht, dessen Blaufärbung mit Stärke sich mit der gelben Farbe des Jodsilbers zu einem grünen Farbton im Endpunkt überlagert. In einer neuen Veröffentlichung wenden L. A. Reber und W. M. Mc Nabb[2]) nun diese Art der Titration an, um Bromid und Chlorid maßanalytisch zu bestimmen, indem sie den Überschuß des zugesetzten Silbernitrats in der oben beschriebenen Weise ermitteln. Dabei versetzt man z. B. 25 *ccm* der etwa 0,04 n-Kaliumchloridlösung mit 5 *ccm* 6 n-Salpetersäure und 25 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung. Nach einigem Umrühren filtriert man ab, wäscht mit 60 *ccm* n-Salpetersäure aus, versetzt das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat mit 3 *ccm* einer 0,5%igen Stärkelösung und 0,1 *ccm* einer 0,1 n-Ceriammoniumsulfatlösung und titriert nunmehr mit 0,1 n-Kaliumjodidlösung bis zur blaugrünen Endfarbe. Als Indikatorkorrektur zieht man 0,1 *ccm* von der verbrauchten Jodidmenge ab. Die angeführten Beleganalysen zeigen sehr gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit den Ergebnissen der Titration nach Volhard oder der gravimetrischen Bestimmung.

L. Rosenthaler[3]) weist darauf hin, daß man mit einigen Tropfen 10%iger Jodsäure und verdünnter Schwefelsäure aus Bromiden Brom freimachen und mit Tetrachlorkohlenstoff ausschütteln kann, während Chloride in mäßig saurer Lösung nicht reagieren. Die so zum Bromidnachweis in Chloriden brauchbare Reaktion wird empfindlicher, wenn man den bromhaltigen Tetrachlorkohlenstoff mit Kaliumjodidlösung schüttelt und so das Brom durch Jod ersetzt. R. G. Aickin[4]) versetzt das in 0,2 *ccm* Wasser gelöste und auf Brom zu prüfende Chlorid mit 0,2 *ccm* einer 25%igen Chromsäurelösung und erwärmt. Wird dabei Brom frei, so färbt sich das feuchte Fluoresceinpapier, welches das Reagensglas bedeckt, durch Eosinbildung rot. Es läßt sich in dieser Weise noch 1 Teil Brom neben 40000 Teilen Chlor nachweisen. Zum Jodnachweis wird die Probelösung mit Wasserstoffperoxyd und Chloroform geschüttelt. Bis herab zu 10^{-5} *g* Jod färbt sich die Chloroformschicht rosa. Eine von Jod freie Chloridlösung kann durch Zusatz von Nitrit (mehr als 0,3 n entsprechend) und Chloroform auf Brom geprüft werden. Mehr als 10^{-5} *g* Brom gibt sich durch Braunfärbung des organischen Lösungsmittels zu erkennen.

K. Kieser[5]) berichtet über einen Fall, in dem eine Lieferung von Kaliumbromid bei der Verarbeitung in der photographischen Industrie schleierndé Emulsionen gab. Die wahrscheinliche Ursache hierfür war ein Gehalt an Thiosulfat, da gelegentlich der krystallisierenden Kalium-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **112**, 444 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 529 (1937). — [3]) Pharm. Acta Helv. **12**, 97 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II 2562 (1937). — [4]) Austr. Chem. Inst. Journ. Proc. **4**, 267 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 948 (1938). — [5]) Angew. Chem. **50**, 596 (1937).

bromidlauge etwas Natriumthiosulfat zugesetzt wird, um besonders große Krystalle zu erhalten. Es empfiehlt sich daher, das für photographische Zwecke benutzte Kaliumbromid stets mit einer durch Stärke blaugefärbten 0,001 n-Jod-Jodkaliumlösung zu prüfen. Wird diese Jodlösung zu 20 *ccm* der 5%igen Kaliumbromidlösung tropfenweise hinzugefügt, so sollte die Kaliumbromidlösung höchstens 5 Tropfen Jodlösung mehr verbrauchen als 20 *ccm* reines Wasser bis zur Blaufärbung erfordern.

M. P. Balatre[1]) ersetzt in der von I. M. Kolthoff und V. A. Stenger[2]) gegebenen Vorschrift zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Brommengen die Chlorkalklösung durch 2 *ccm* einer 0,005 n-Chloraminlösung.

Nach J. Trtílek[3]) kann eine 1—1,5%ige alkoholische Lösung von Diphenylcarbazon als Indikator bei der Bestimmung von Bromid mittels QuecksilberII-nitrats verwendet werden, wenn die Lösung höchstens 0,2 n-salpetersauer ist; bei Mikrotitrationen sind sogar noch schwächer saure Lösungen anzuwenden. In diesen Fällen stören Cu, FeII, Pb, Zn und Mn nicht. Ebenfalls durch Herabsetzen der Säurekonzentration gelingt es A. V. Jílek und G. Koudela[4]), eine salpetersaure Lösung eines Jodides mittels QuecksilberII-nitrats und Diphenylcarbazids als Indikator zu titrieren, indem sie Pyridin zusetzen. Verwendet man z. B. 0,02 n-Lösungen und fügt zur neutralen Jodidlösung 2 *ccm* 0,5 n-Salpetersäure und 5—7 *ccm* wäßrige Pyridinlösung (1:9) hinzu, so fällt das rote Quecksilberjodid mit dem Pyridin als weißer, kolloidaler Niederschlag, während der erste Tropfen überschüssiger Quecksilberlösung eine Blaufärbung hervorruft. Die Nitrate des Magnesiums, der alkalischen Erden sowie EisenII-sulfat stören nicht; Cadmium ruft eine schwache Färbung hervor. C. Mahr.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen. Mit der Bestimmung von Ammoniak und Harnstoff in Milch hat sich A. E. Perkins[5]) befaßt. Zur Ammoniakbestimmung werden 100 *ccm* Milch mit 20 *g* wasserfreiem Magnesiumsulfat und so lange mit 85—95%igem Alkohol unter ständigem Schütteln versetzt, bis das Volumen 500 *ccm* beträgt. Nach kurzem Stehen filtriert man durch ein Papierfilter. 200 *ccm* des alkoholischen Filtrates (= 40 *ccm* Milch) werden in einem Kjeldahlkolben mit 0,5 bis 1,0 *g* Magnesiumoxyd versetzt und nach Kjeldahl in eine 0,00714 n-Säure destilliert, bis 125—150 *ccm* Destillat

[1]) Journ. Pharm. Chim. [8] **24**, 409 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1236 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 57 (1936). — [3]) Chem. Obzor **12**, 184 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1409 (1938). — [4]) Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie **9**, 265 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2410 (1938). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 69 (1938).

übergegangen sind. Man titriert dann den Überschuß an Säure mit 0,00714 n-Ammoniak gegen Methylrot zurück. 1 *ccm* 0,00714 n-Säure entspricht 0,1 *mg* Ammoniakstickstoff. Zur Harnstoffbestimmung werden 20 *ccm* des oben beschriebenen Alkoholauszuges (= 4 *ccm* Milch) mit halb so viel eines 5%igen Extraktes von Jack-Bohnenmehl (Jack bean meal) in 25%igem Alkohol versetzt. Die Mischung wird auf 200 *ccm* verdünnt und 2 Stdn. auf 40° erwärmt. Auch Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur genügt. Dann setzt man 1 *g* Magnesiumoxyd zu und destilliert wie oben das Ammoniak über. Zieht man von dem so erhaltenen Ammoniakstickstoffwert den Wert für den oben bestimmten Ammoniakstickstoffgehalt ab, so erhält man den aus Harnstoff stammenden Stickstoff bzw. durch Multiplikation mit 2,144 den Harnstoff selbst.

E. Tellmann[1]) hat die Refraktion des Bleiserums der Milch einer Nachprüfung unterzogen. Der Verfasser konnte die von S. Rothenfußer[2]) hervorgehobenen Vorzüge dieses Serums bestätigen. Bei Milch normal melkender Kühe stimmen die Werte für das Bleiserum mit denjenigen für das Chlorcalciumserum überein, während bei anormalen Sekreten zwischen den beiden Seren Differenzen bestehen. Bei erhitzter Milch ist der Wert für das Bleiserum etwas niedriger. Saure Milch liefert beim Bleiserum konstantere Werte als bei Chlorcalciumserum. Der Verfasser hält deshalb die Aufnahme des Bleiserums in die Milchuntersuchung für wünschenswert.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen in der Milchanalyse verwendeten Sera gibt R. Turnau[3]). In einer nachstehend wiedergegebenen Tabelle hat der Verfasser die Refraktionswerte der verschiedenen Sera von ein und derselben Milch zusammengestellt:

Milch	50,0	Calciumchloridserum . . .	39,0
Tetraserum I . .	42,5	Kupfer-Kaolinserum . . .	39,0
Spontanserum .	41,6	Kupferserum (Lythgoe) .	38,0
Tetraserum II .	40,4		
Kupferserum (Beckel)	40,4		

W. L. Davies[4]) gibt eine Zusammenstellung der Methoden zum Nachweis der Neutralisation von Milchprodukten. Besprochen werden u. a. die Verfahren von K. Eble und H. Pfeiffer[5]), R. Strohecker[6]), J. Tillmans und W. Luckenbach[7]) sowie das Verfahren von Ferris, dessen Einzelheiten hier mitgeteilt seien. Diese Methode beruht darauf, daß die Alkalität der Milchsalze in bestimmtem Verhältnis zum Wert der anorganischen Phosphorsäure steht, während in neutralisierter Milch dieses Verhältnis nicht oder weniger ansteigt. Arbeitsvorschrift: 15 *g* Milch, Buttermilch oder dünner Rahm, 25 *g* dicker Rahm, 7 *g* kondensierte Milch oder 1 *g* Trockenmilch (gelöst in 15 *ccm* Wasser) werden mit 50 *ccm* 0,1 n-Salzsäure und 100 *ccm* gesättigter Pikrinsäure-Lösung versetzt und gelegentlich geschüttelt. Nach 2 Stdn.

[1]) Österr. Chem. Ztg. **41**, 123 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **84**, 277 (1931). — [3]) Chemistry and Industry **57**, 380 (1938). — [4]) Chemistry and Industry **57**, 246 (1938). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **97**, 64 (1934). — [6]) Diese Ztschrft. **74**, 1 (1928). — [7]) Vgl. diese Ztschrft. **71**, 145 (1927).

wird filtriert. 50 *ccm* des Filtrats werden in einem Extraktor 18 Stdn. mit Äther extrahiert. Die farblose Flüssigkeit wird zur Beseitigung von Kohlendioxyd gekocht und in der Kälte mit 0,1 n-Natronlauge gegen Methylorange titriert. Hierauf werden die Phosphate in der titrierten Lösung ermittelt. Die in Kubikzentimeter 0,1 n-Lösung ausgedrückte Alkalität, dividiert durch die in dem 50 *ccm*-Anteil gefundenen Milligramm P_2O_5 und multipliziert mit 100, liefert die Verhältniszahl (R). Die Menge an neutralisierter Milchsäure (A) ergibt sich aus der Formel:

$$A = 0{,}09\,(R - 45).$$

Der Verfasser behandelt weiter die Aschenanalyse als Mittel zum Nachweis einer neutralisierten Milch.

J. Pien[1]) hat sich mit der Frage befaßt, ob die elektrische Entsäuerung der Milch eine Verfälschung darstellt. Der Verfasser kommt aus folgenden Überlegungen heraus zu einer Bejahung der Frage: Bei der Elektrolyse wird das vorhandene Kochsalz zerlegt. Das Chlor schlägt sich auf dem Casein nieder, das sich an der Anode abscheidet. Die an der Kathode gebildete Lauge kann durch das blockierte Chlor nicht mehr gebunden werden, sie dient daher zur Neutralisierung der Milchsäure. Es liegt also hier eine regelrechte „Neutralisation" vor.

Auf die Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in der Milchwirtschaft weist Orla-Jensen[2]) hin. Die Bestimmung des Säuregrades durch alkalimetrische Titration hält der Verfasser für unzweckmäßig. Fehler in den Werten für die Wasserstoff-Ionen-Konzentration bei Verwendung der Chinhydronelektrode sind dadurch bedingt, daß sich z. B. bei Rahm das Chinon in Fett leichter löst als das Hydrochinon.

Über Neuerungen bei der Mineralstoffanalyse der Milch berichtet F. Kägi[3]). Der Verfasser gliedert seine sehr eingehenden Ausführungen in drei Kapitel: A. Der Aufschluß der Mineralstoffe, B. Die Bestimmung der Elemente, C. Die Genauigkeiten. In Kapitel A behandelt der Verfasser in erster Linie den Perchlorsäureaufschluß. Im Kapitel B wird die Bestimmung der Alkalien, des Calciums, des Magnesiums, des Phosphors, des Schwefels und des Chlors behandelt. Im Kapitel C schließlich werden der absolute Fehler, der relative Fehler und der maximale Apparaturfehler behandelt. Die sehr ausführlichen kritischen Besprechungen werden zweckmäßig im Original nachgelesen.

Mit der Bestimmung von Kupfer in Milch und Milchprodukten hat sich J. Krenn[4]) befaßt. Der Verfasser zerstört die Substanz zunächst naß mittels konz. Schwefelsäure, später mittels konz. Salpetersäure und 20%iger Perchlorsäure und beseitigt die Schwefelsäure durch Abrauchen restlos. Der Rückstand wird in wenig heißer verdünnter Salzsäure aufgenommen. Dann werden durch Zusatz von

[1]) Ann. falsific. **30**, 146 (1937). — [2]) Compt. rend. Lab. Carlsberg **22**, 412 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 3758 (1938). — [3]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **28**, 253 (1937). — [4]) Mikrochemie **23**, 149 (1937).

konz. Ammoniak im Überschuß Calcium und Phosphorsäure ausgeschieden. Das Kupfer liegt dann als Ammoniakkomplexverbindung vor. Man filtriert, wäscht mit Ammoniak aus und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen. Man säuert mit 5 *ccm* 20%iger Salzsäure an, bringt in einen kleinen Scheidetrichter und setzt 0,5 *ccm* einer 5%igen wäßrigen Lösung von Rhodanammonium und reines Pyridin im Überschuß zu. Nach jedem Zusatz wird kräftig geschüttelt. Die gebildete Kupferkomplexverbindung von der Formel $[Cu(C_5H_5N)_2] \cdot (CNS)_2$ wird mit 10 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt und das Kupfer in der Chloroformschicht colorimetriert. Der Kupfergehalt der Rohmilch beträgt nach den vorliegenden Untersuchungen 0,1—0,3 *mg*/*l*. Pasteurisierte Milch zeigt Werte von 0,05 bis 0,60 *mg* Cu/*l*. Auch auf die durch Kupfer bedingten Geschmacksfehler wird hingewiesen.

Mit der Brauchbarkeit der Leithe-Müller-Seren zur Refraktometrie der Milch hat sich P. Jax[1]) befaßt. Es handelt sich hier um das Kupfersulfat-Kaolin- und um das Bleiessig-Kaolinserum; besonders das letztere scheint dem Chlorcalciumserum überlegen zu sein. Die mit Kaolin hergestellten Seren sind im Gegensatz zu den ohne Kaolin hergestellten Seren eiweißfrei. Es stimmen zwar die Brechungszahlen der Kaolinseren nicht mit dem Ackermannserum überein, doch ist der erhaltene niedrigere Wert für jedes Serum praktisch konstant. Die Erniedrigung beträgt für das Kupfersulfat-Kaolinserum 0,4, für das Bleiessig-Kaolinserum 1,2 Refraktometereinheiten im Durchschnitt (± 0,2 Einheiten). Die Seren, besonders das Bleiserum, sind ganz klar und bedingen hierdurch eine exakte Ablesung. Das Bleiessig-Kaolinserum gestattet auch die Bestimmung der Refraktion von ansaurer und durch spontane Gerinnung dickgelegter Milch, ohne daß eine Korrektur notwendig wird. Nach anfänglich zu hohen Werten liefert Kolostralmilch nach Eintritt der Kochfähigkeit normale Brechungszahlen. Die Milch altmelker Kühe zeigte beim Bleiessig-Kaolinserum eine geringe, beim Kupfersulfat-Kaolinserum eine stärkere Erniedrigung. Die beiden Seren werden wie folgt hergestellt: 2,5—3,0 *g* Kaolin werden in ein 30 *ccm* fassendes, mit Glasstöpsel versehenes Zentrifugenrohr gebracht und mit 10 *ccm* Milch versetzt. Beim Kupfersulfatserum gibt man genau 0,5 *ccm* Kupfersulfatlösung (17,5 *g* krystallisiertes Kupfersulfat in 100 *ccm*), beim Bleiserum 0,5 *ccm* Bleiessig sowie je 1 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff zu. Nach dem Verschließen schüttelt man ½ Min. kräftig, läßt kurze Zeit stehen, schüttelt wieder und zentrifugiert mäßig stark. F. Münchberg und J. Narbutas[2]) fanden, daß bei den Leithe-Müller-Seren Kaolin den Albumingehalt weitgehend herabsetzt. Die Verfasser weisen auf die Notwendigkeit der Einhaltung einer bestimmten Zeitdauer beim Zentrifugieren hin. Die Enteiweißung mittels Kaolins ist beim Bleiessigserum weitgehender als beim Kupfer-Kaolinserum. Das Ackermannsche Serum kann bestenfalls durch das Kupfer-Kaolinserum ersetzt werden.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **75**, 546 (1938). — [2]) Milchwirtschaftl. Forsch. **19**, 114 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1684 (1938).

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Pasteurisierungseffektes der Milch hat E. H. Parfitt[1]) die Phosphataseprobe herangezogen, und zwar in Form einer Schnellmethode. Das Verfahren beruht darauf, daß ein Phosphorsäureester von der in Rohmilch vorhandenen Phosphatase zerlegt wird; man weist dann eine der freigelegten Komponenten nach oder mißt sie colorimetrisch. Hierbei dienen Nickel- und Kupfersalzlösungen als Farbstandard.

D. Raffaelli[2]) zieht die mercurimetrische Bestimmung des Chlors in der Milch allen anderen Methoden vor.

Eine schnelle Phosphormonoesteraseprobe zur Kontrolle der Pasteurisierung der Milch beschreibt H. Scharer[3]). Das Verfahren beruht darauf, daß die Enzymhydrolyse des Substrates quantitativ durch Zusatz von 2,6-Dibromchinonchloroimid an der Entstehung einer von Indophenolblau herrührenden Färbung gemessen wird. Die Methode erfordert weniger als ½ Stde. Das Verfahren zeigt noch 0,5% Rohmilch in pasteurisierter Milch an.

Zur Bewertung der vereinfachten Molekular-Konstante bemerkt G. Sprumont[4]), daß sowohl bei Einzelmilch als auch bei Sammelmilch eine Ergänzung durch Bestimmung der fettfreien Trockensubstanz und der Asche notwendig ist, sofern auf Wässerung geschlossen wird.

Über die Fällung der Proteine in Milch berichtet S. J. Rowland[5]). Die maximale Caseinfällung tritt ein, wenn man zu 10 *ccm* Milch etwa 80 *ccm* Wasser von 40°, 1 *ccm* 10%ige Essigsäurelösung und nach 10 Min. 1,0 *ccm* n-Natriumacetatlösung zusetzt. Für die Fällung der gesamten Proteine ist Trichloressigsäure in einer Endkonzentration von 12% empfehlenswert. Zur Globulinfällung fällt man aus 10 *ccm* Milch das Casein; einen bestimmten Anteil des Filtrates stellt man mittels Natronlauge unter Verwendung von Bromkresolpurpur auf den p_H-Wert 6,8—7,2 ein. Dann sättigt man mit Magnesiumsulfat und erwärmt auf 25—30°. Nach einigen Stunden bestimmt man im Niederschlag den Stickstoffgehalt. Zur Trennung von Albumin- und Proteosen-Pepton-Stickstoff fällt man entweder beim p_H-Wert 4,75 durch Kochen das Albumin oder durch 10—20 Min. langes Erhitzen der Milch auf 95° die denaturierten Proteine mit dem Casein zusammen beim p_H-Wert 4,7 und anschließend die Proteinpeptonstoffe mittels Trichloressigsäure bei einer Endkonzentration von 8%.

J. N. Warner[6]) fand, daß Resazurin gegenüber Methylenblau bei der Bestimmung der bakteriologischen Qualität von pasteurisierter Milch, Rahm oder Eiskreme keine Vorteile besitzt.

[1]) Milk Plant Monthly **27**, 34 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4120 (1938). — [2]) Annali Chim. Appl. **27**, 567 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3279 (1938). — [3]) Journ. Dairy Science **21**, 21 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3407 (1938). — [4]) Journ. Pharm. Belg. **19**, 279 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3555 (1938). — [5]) Journ. Dairy Res. **9**, 30 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3554 (1938). — [6]) Dairy world **16**, Nr. 9, S. 18, 54 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3713 (1938).

Nach R. N. Trembath und F. S. J. Newman[1]) eignet sich die Phosphataseprobe bei Milch; bei Sahne und bei Anwendung hoher Temperaturen über kurze Zeit werden die Ergebnisse unsicher.

Für saure Milch haben G. T. Pyne und J. J. Ryan[2]) folgende Molekularkonstante abgeleitet:

$K = R_s - . R_w + [93 : (93 - F)]$ [2,2 (*ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung) + 1,6 *ccm* 0,1 n-Säure].

Die Formel stützt sich auf die Bestimmung der Brechung des Serums nach S. Rothenfußer (R_s), der Brechung des Wassers (R_w), den Fettgehalt der Milch (F), den Chlorid- und Säuregehalt des durch Filtration gewonnenen Serums.

Ph. A. Racicot und C. S. Ferguson[3]) weisen pflanzlichen Gummi in Milchprodukten dadurch nach, daß sie die Proteine mit Trichloressigsäure abtrennen und im Filtrat den Gummi durch Alkohol fällen. Nach dem Zentrifugieren, Dekantieren und Auswaschen wird mit Salzsäure hydrolysiert. Der Gummi wird dann an der Kohlenhydratbildung erkannt.

Zum praktischen Nachweis von Kuhmilch in Ziegenmilch hat G. Mantovani[4]) das Schardinger-Reagens herangezogen: 10 *ccm* Milch werden mit 5 *ccm* Petroläther geschüttelt; die Fettlösung wird nach dem Absitzen abpipettiert. Man versetzt dann die Fettlösung mit 2 Tropfen Schardinger-Reagens (Formalin-Methylenblaureagens, 5 *ccm* gesättigte Methylenblaulösung + 5 *ccm* Formalin + 190 *ccm* Wasser). In Gegenwart von 10% Kuhmilch tritt Entfärbung ein.

In einer weiteren Arbeit teilt S. J. Rowland[5]) die Proteinverteilung in normaler und anormaler Milch mit. Normale Milch zeigt folgende auf den Gesamtstickstoff bezogenen Werte:

Caseinstickstoff:	78,5%	Proteose-Pepton-Stickstoff:	4,00%
Albuminstickstoff:	9,2%	Nichtproteinstickstoff:	5,0%
Globulinstickstoff:	3,3%		

Bei 3,18% Gesamtproteingehalt betrugen die einzelnen Gehalte auf Milch bezogen:

Casein:	2,63%,	Globulin:	0,11%,
Albumin:	0,31%,	Proteose-Peptonstoffe:	0,13%.

Das Verhältnis von Casein : Albumin : Proteose-Pepton : Globulin beträgt 23,8 : 2,8 : 1,2 : 1,0.

Milch von mastitiskranken Kühen zeigt wenig fettfreie Trockenmasse, erniedrigten Caseingehalt, erhöhten Albumin-, Globulin- und Proteose-Peptonstoffgehalt. Zur Differenzierung von pathologischen und physiologischen Erniedrigungen des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz wird das Verhältnis Caseinstickstoff : Gesamtstickstoff mit der Grenze bei 77% vorgeschlagen.

[1]) Journ. Dep. Agric. Victoria **36**, 88 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3853 (1938). — [2]) Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **21**, 581 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3555 (1938). — [3]) Journ. Ass. Off. Agr. Chem. **21**, 110 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3713 (1938). — [4]) Lait **18**, 240 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3854 (1938). — [5]) Journ. Dairy Research **9**, 47 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3555 (1938).

Eine neue automatische Pipette beschreibt G. Roeder[1]). Es handelt sich um eine Einhandpipette mit nicht drehbarem, sondern schiebbarem Hahn, die sich für Massenbestimmungen eignet.

Zur Bestimmung des Wasserzusatzes (X) zu Rahm schlägt E. Erbacher[2]) folgende auf der Ermittelung von Fett (f_1) und fettfreier Trockensubstanz (r_1) beruhende Gleichungen vor:

Für 15—40%igen Rahm: $X = 100 - (24\,f_1 + 200\,r_1)/19$
Für 45%igen Rahm und darüber: $X = 100 - 1{,}2\,f_1 - 10\,r_1$
Für 55%igen Rahm und darüber: $X = 100 - (24\,f_1 + 200\,r_1)/21$
Für 65%igen Rahm und darüber: $X = 1000 - (12\,f_1 + 100\,r_1)/11$.

Fremdstoffe im Käse weisen D. W. Spicer und W. V. Price[3]) in folgender Weise nach: 100 *g* von dem zerriebenen Käseinneren werden mit 200 *ccm* Natriumcitratlösung (150 *g/l*) 15 Min. bei 61,7° verrührt; hierauf gibt man 100 *ccm* Wasser + 100 *ccm* Citratlösung zu und verrührt, bis alle Käseteilchen gelöst bzw. emulgiert sind, was meist nicht mehr als 13 Min. erfordert. Die eine Hälfte der Flüssigkeit gibt man dann durch ein Sedimentfilter, die andere Hälfte behandelt man ähnlich wie bei Milchschmutz.

Mit den Beziehungen zwischen Trockenmasse, Säuregrad und Acidität von Rohcasein haben sich W. Mohr und K. Baur[4]) befaßt. Die Bestimmung der Trockenmasse nehmen die Verfasser in einer guten Durchschnittsprobe in der Weise vor, daß sie mit Seesand vermischen und etwa 6 Stdn. bei 105° bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Der Aciditätsbestimmung (*ccm* 0,1 n-Lauge für 1 *g*) werden die R.A.L.-Bestimmungen zugrunde gelegt. Die Acidität steigt bei demselben Restcasein mit dem Trockenmassegehalt. Die Verfasser schlagen vor, die Acidität für 1 *g* Trockenmasse anzugeben und diese Zahl als absolute Säurezahl zu definieren. E. Darmois[5]) unterscheidet Schafkäse und Kuhkäse durch Reichert-Meißl- und Polenskezahlen, die beim Schafmilchfett meist 33 bzw. 5,55—6,25 betragen.

Über die Änderung in der Zusammensetzung von Käse während der Aufbewahrung berichten J. Pien und G. Maurice[6]). Während der Lagerung kann die Abnahme des prozentualen Gehaltes an Käsetrockensubstanz bis 15% betragen, was einer scheinbaren Erhöhung des Fettgehaltes der Tockensubstanz von beinahe 9% gleichkommt. Hierdurch wird die Aufdeckung von Fälschungen erschwert. Die Einführung von Korrekturen führt wegen der möglichen großen Schwankungen nicht zu dem gewünschten Erfolg. Der einzig mögliche Ausweg besteht darin, daß man die bei der Lagerung von Käseproben einsetzenden Umsetzungen durch Zusatz einiger Tropfen Formalin unterbindet. Hierzu sind jedoch eingehende Untersuchungen notwendig.

R. Strohecker.

---

[1]) Molkerei-Ztg. **52**, 583 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4733 (1938). — [2]) Deutsche Molkerei-Ztg. **59**, 106 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3279 (1938). — [3]) Journ. Dairy Science **21**, 1 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 3985 (1938). — [4]) Molkerei-Ztg. **52**. 906 (1938); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4550 (1938). — [5]) Bull. Ass. Chimistes **54**, 935 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4733 (1938). — [6]) Ann. falsific. **31**, 136 (1938).

Untersuchung von Wasser. Ch. Valencien und I. Deshusses[1]) raten von der Verwendung der Reaktion von A. Reuß[2]) zum Nachweis von Verunreinigungen des Trinkwassers ab. Die Verfasser halten die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs und des Albuminoidstickstoffs für zweckmäßiger, da diese Bestimmungen auch einen Überblick da verschaffen, wo die Reaktion von Reuß negativ ausfällt.

R. Fresenius und W. Dick[3]) haben Wiesbadener Heilquellen auf ihren Gehalt an schwerem Wasser untersucht. Die Verfasser haben bei vier Wiesbadener Quellen (Kochbrunnen, Adlerquelle, Schützenhofquelle, Faulbrunnen) Dichtemessungen des in besonderer Weise vorbereiteten Wasserdestillats vorgenommen, aus denen hervorgeht, daß alle vier Heilquellen einen gut feststellbaren Gehalt an schwerem Wasser aufweisen. Die für die Dichtemessung notwendigen reinen Wasserdestillate wurden wie folgt gewonnen: Verwendet wurde ein Jenaer Destillationskolben (100 bzw. 200 *ccm*), der durch Normalschliff und kleines Kugelrohr mit dem Kühler verbunden war. Die Vorlage war durch ein Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Als Heizquelle wurde ein elektrisches Heizbad verwendet, durch das auch die letzten Reste Wasser entfernt werden konnten. Zunächst wurden die Wässer durch Destillation von Salzen befreit. Zur Entfernung der noch vorhandenen geringen Mengen Kohlensäure und der organischen Verunreinigungen wurde abwechselnd mit Kaliumpermanganat und Natriumperoxyd behandelt, wobei die mit einigen Krystallen Kaliumpermanganat versetzten Wasserproben vor der Destillation wenigstens 3 Stdn. verschlossen stehen blieben. Danach wurde das Destillat unter Zusatz von Natriumperoxyd wieder destilliert. Das Reinigungsverfahren wurde bei jeder Probe sechsmal wiederholt. Dann wurde die Dichte nach der Schwimmermethode von E. Hofer[4]) bestimmt. Bei fünf untersuchten Wässern schwankte die Dichteerhöhung gegenüber dem Wiesbadener Leitungswasser von $5{,}1 \cdot 10^{-6}$ bis $10{,}1 \cdot 10^{-6}$.

Mit der Bestimmung von Selen in natürlichen Wässern hat sich G. Denigès[5]) befaßt. Der Verfasser verwendet folgende Technik: 60 *ccm* des zu untersuchenden Wassers werden auf 4 *ccm* eingedampft, nachdem man 5 Tropfen Salzsäure zugefügt hat. Dann bringt man den Rückstand in eine graduierte Röhre, füllt unter Nachspülen auf 6 *ccm* auf und filtriert nach dem Mischen durch ein sehr kleines Filter. Zu 5 *ccm* des klaren Filtrates setzt man in einem Reagensglas 2 Tropfen Salzsäure und dann 5 Tropfen 5%ige Sulfoharnstofflösung. Man bringt zum Sieden und kühlt dann mindestens 5 Min. ab. Nach dieser Zeit liefern 0,05 *mg* Selen je Liter noch eine deutliche Trübung.

R. Strohecker.

Untersuchung von Most, Wein, Äpfelwein und Essig. Eine schnelle Bestimmung von kleinen Eisenmengen in Most, Wein und

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **29**, 22 (1938). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **66**, 394 (1925); **112**, 280 (1938). — [3]) Balneologe **4**, 468 (1937). — [4]) Ztschrft. f. physik. Chem. **27**, 467 (1934); vgl. diese Ztschrft. **103**, 358 (1935). — [5]) Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **75**, 197 (1937).

Äpfelwein beschreibt E. Capt[1]). *Arbeitsvorschrift:* 50 *ccm* Wein werden in einer Platinschale (8 *cm* Durchmesser) eingedampft, 1 Stde. bei 120° getrocknet und sorgfältig verascht, ohne daß die Masse sich entzündet; falls es notwendig sein sollte, setzt man nochmals 1—2 *ccm* Wasser zu, trocknet und verascht wieder. Dann erhitzt man die Asche in der Platinschale 5 Min. auf dem Wasserbad mit 25 *ccm* 2 n-Schwefelsäure und setzt nun 1,5 *ccm* 10%ige Kupfersulfatlösung zu und stellt eine Kupferlamelle von 1 *qcm* Oberfläche und 0,2—0,3 *g* Gewicht in die Lösung. Man erhitzt dann 15 Min. lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so daß ein Volumen von 15—20 *ccm* erhalten bleibt. Man gibt die Lösung dann in einen Erlenmeyerkolben, der 10 *ccm* 10%ige Ammoniumchloridlösung enthält. Darauf wäscht man mit 1—2 *ccm* Wasser nach. Man kühlt dann 45—60 Sek. unter der Leitung ab, setzt 2 Tropfen Diphenylamin-Indikator (0,2 *g* in 100 *ccm* konz. Schwefelsäure) zu und titriert mittels einer Mikrobürette gegen 0,004 n-Kaliumbichromatlösung (10 *ccm* 0,1 n-Kaliumbichromatlösung, aufgefüllt auf 250 *ccm*), bis eine grünblaue Färbung 20 Sek. lang bestehen bleibt. Wurden a *ccm* verbraucht, so beträgt der Eisengehalt in Gramm je Liter 0,00447 . a.

Mit der Unterscheidung des Weinessigs von Verfälschungen haben sich H. Mohler und W. Hämmerle[2]) befaßt. Von den mitgeteilten Analysenverfahren seien die Eisenchlorid-Reaktion und ein Verfahren zur Bestimmung des 2,3-Butylenglykols angeführt. Die Eisenchlorid-Reaktion eignet sich zum Nachweis von Tannin, das vielfach in verdächtigen Essigen angetroffen wurde. Zur Ausführung dieser Reaktion werden 10 *ccm* Essig im Reagensglas tropfenweise mit frisch bereiteter 10%iger Eisenchloridlösung versetzt. Nach jedem Tropfen ist die Farbänderung zu beobachten. Reine Weinessige liefern nur schwach braungelbe bis schmutziggrüne Färbungen. Verdachtsproben zeigen grüne bis blaugrüne Färbung. Essigsaure Auszüge aus Spänen (Essigbildner) geben die Reaktion nicht. Das Prinzip der Vorschrift zur Bestimmung des 2,3-Butylenglykols beruht darauf, daß man Alkohol, Acetylmethylcarbinol und etwa vorhandenes Diacetyl durch Destillation entfernt. Darauf oxydiert man das Butylenglykol zu Acetylmethylcarbinol mit Brom bei 70°. Der Bromüberschuß wird durch Ferrosulfat beseitigt, dann wird das Acetylmethylcarbinol mit Ferrichlorid im Gemisch mit Ferrosalz zu Diacetyl oxydiert, das in üblicher Weise mit Nickeldimethylglyoxim bestimmt wird. *Arbeitsvorschrift:* 25 *ccm* trocknen (nicht süßen) Weines werden am Vigreuxaufsatz zu $^2/_3$ abdestilliert. Bei Essig werden 50 *ccm* zu $^2/_3$ abdestilliert, der Rückstand wird nochmals mit Wasser auf 50 *ccm* gebracht und wieder destilliert. Den Wein- bzw. Weinessigrückstand bringt man dann in einen 300 *ccm*-Rundkolben mit angeschliffenem Rückflußkühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist. Man versetzt nun den Rückstand mit 0,7—1,1 *ccm* Brom und erhitzt im Wasserbad bei 70° unter Ausschluß des direkten Sonnenlichtes. In der ersten halben Minute ist der Kolben durchzuschütteln;

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 29, 33 (1938). — [2]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 28, 297 (1937).

hierauf wird mit Wasser gekühlt und nach dem völligen Erkalten der Überschuß an Brom durch Ferrosulfat entfernt, indem man das Sulfat in kleinen Anteilen bis zum Verschwinden von Farbe und Geruch zusetzt (3—5 *g*). Nach weiterer Zugabe von 5 *g* Ferrosulfat und 25 *ccm* 30%iger Ferrichloridlösung destilliert man am Reichert-Meißl-Apparat und bestimmt das Acetylmethylcarbinol in üblicher Weise als Nickeldimethylglyoxim. Die Berechnung erfolgt in folgender Weise:

$$g \text{ Nickeldimethylglyoxim} \times 0{,}624 = g \text{ 2,3-Butylenglykol.}$$

Die Verfasser teilen die bei einer Reihe von Weinen gefundenen Gehalte an Butylenglykol mit, nehmen aber von der Festsetzung von Grenzzahlen Abstand. Die entsprechenden Zahlen für Weinessig sollen später mitgeteilt werden.

Zur Beurteilung von mindergrädigem Essig nehmen E. Schmidt und K. Muha[1]) Stellung. Lagerungsversuche zeigten, daß Essig bei Flüssigkeitsverlust durch Verdunsten stärker wird. Biologische Einflüsse können Essigverzehr bedingen, allerdings nicht ohne daß diese Veränderung sinnfällig wahrgenommen wird. Essig, der klar bleibt, zeigt kein Schwächerwerden. Da nach österreichischen Bestimmungen Essig nur 2,5% Essigsäure zu enthalten braucht, fordern die Verfasser eine Erhöhung der Mindestgrenze am besten auf 5%.

Hinsichtlich der Extraktbestimmung von Essig empfiehlt P. Balavoine[2]) die direkte Extraktbestimmung in 10 *ccm* Essig. Der Essig wird bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und der Rückstand 1 Stde. im Möslinger-Ofen getrocknet und dann gewogen.

R. Strohecker.

Untersuchung verschiedener Lebensmittel. J. Terrier[3]) beschreibt eine Methode zur Bestimmung von Stärke in Spinatkonserven. *Arbeitsvorschrift:* 25 *g* Substanz werden in einer Platinschale bei niederer Temperatur und reduziertem Druck getrocknet. Schließlich erhitzt man 2—3 Stdn. im Trockenschrank bei 105°. Nach dem Erkalten wägt man und pulverisiert dann in einer Mühle. 0,5 *g* des Pulvers bringt man in ein 30 *ccm* fassendes Jenaer Glas, setzt 10—15 *ccm* Alkohol zu, erhitzt im Wasserbad und hält 5 Min. in schwachem Sieden, indem man mit einem Glasstab umrührt. Nach dem Erkalten zentrifugiert man, dekantiert dann und wiederholt die gesamte Manipulation nochmals. Nach dem letzten Dekantieren setzt man 12—15 *ccm* Chlorcalciumlösung nach v. Fellenberg zu, hält 12—15 Min. auf einem Drahtnetz im Sieden und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser. Dann bringt man in einen 100 *ccm*-Kolben, setzt 5 *ccm* Reagens von Mayer (Quecksilberjodid, Kaliumjodid) zu, mischt und filtriert durch einen Goochtiegel. Man verfährt dann weiter wie bei der Methode von v. Fellenberg. Zur Bestimmung etwa vorhandener Dextrine versetzt man zunächst 1 *g* des Pulvers im 50 *ccm*-Kolben mit 40 *ccm* Wasser. Man läßt 15 Min. unter öfterem Schütteln stehen. Unter jedesmaligem Umschütteln setzt man

[1]) Österr. Chem. Ztg. **41**, 161 (1938). — [2]) Mitt. Lebensmitteluners. u. Hyg. **29**, 44 (1938). — [3]) Mitt. Lebensmitteluners. u. Hyg. **28**, 8 (1937).

2 *ccm* 10%ige Tanninlösung zu, sowie 2 *ccm* Bleiacetatlösung, füllt mit gesättigter Natriumsulfatlösung zur Marke und filtriert. 10 *ccm* Filtrat werden mit 10 *ccm* 0,1 n-Jodlösung unter Umschütteln und mit 30 *ccm* 0,1 n-Lauge versetzt. Nach 15 Min. langem Stehen im Dunkeln setzt man 25 *ccm* 15—20%ige Schwefelsäure zu und titriert den Jodüberschuß mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. Weiterhin werden 20 *ccm* des oben erhaltenen Filtrates mit 10 *ccm* 3 n-Salzsäure 45 Min. invertiert. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit 5 n-Lauge gegen Methylorange, ergänzt zu 50 *ccm* und filtriert, wenn nötig. Zu 25 *ccm* dieses Filtrates setzt man 15 *ccm* 0,1 n-Jodlösung und verfährt weiter wie oben, nur daß man zweckmäßig gegen Ende der Titration Stärke zusetzt. Die Differenz zwischen dem Jodverbrauch der beiden Titrationen rechnet man auf Dextrin um. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht 8,1 *mg* Dextrin.

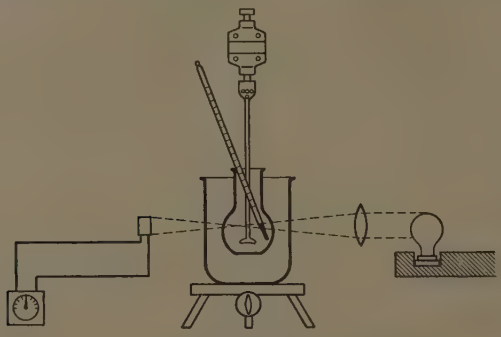


Abb. 25.

Eine photometrische Bestimmungsmethode der Gelatinierungstemperatur von Stärkearten beschreiben D. H. Cook und J. H. Axtmayer[1]). Benutzt wird die in Abb. 25 dargestellte Apparatur. Das Verfahren beruht darauf, daß man die Stärke in einem Glasgefäß quellen und ein Lichtstrahlenbündel durch die Flüssigkeit hindurch auf einen Auffangapparat treffen läßt. Trägt man die Temperaturen und die gemessenen Mikro-Ampère in ein Kurvensystem ein, so erhält man Kurven, die für die einzelnen Stärkearten voneinander abweichen. Bei der tropischen Stärke steigt die Kurve steil an, während bei den weiter nördlich erhaltenen Stärken ein langsames Ansteigen zu beobachten ist. Die Methode kann zur Identifizierung der Stärkeart herangezogen werden.

Die Analyse von Ahornprodukten hat eine Arbeit von Ira E. Puddington und J. F. Snell[2]) zum Gegenstand. Der aus Ahornsirup mittels Bleiacetats ausgefällte Niederschlag wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte und in der Hitze und mit verdünnter Schwefelsäure in drei Fraktionen A, B und C getrennt. In

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 226 (1937). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 10, 132 (1938).

allen drei Fraktionen wurde Phlobatannin gefunden. Fraktion A lieferte weiterhin Äpfel- und Citronensäure, Fraktion B einen kohlehydrathaltigen Pflanzenschleim und Fraktion C dessen Hydrolysenprodukt.

Eine rasche colorimetrische Bestimmung von Blei in Ahornsirup beschreibt J. L. Perlman[1]). Hierzu werden 15 *g* Sirup in einem 100—125 *ccm* fassenden Zentrifugenrohr mit 15 *ccm* verdünnter Salzsäure (180 *ccm* 35%ige Salzsäure aufgefüllt zum Liter) vermischt. Nach Zusatz von 15—25 *ccm* Wasser, 15 *ccm* Ammonium-Cyanid-Citrat-Reagens (20 *g* Kaliumcyanid + 10 *g* Citronensäure, aufgelöst in 500 *ccm* 28%igem Ammoniak, aufgefüllt zum Liter) und genau 15 *ccm* starker Dithizonlösung (30 *mg* Dithizon, mit Chloroform gelöst zum Liter) wird kräftig geschüttelt (100—200mal) und dann zentrifugiert. Genau 11 *ccm* der Dithizonschicht gibt man mittels einer Pipette in einen Scheidetrichter, der 11 *ccm* verdünnte Salzsäure (siehe oben) enthält. Man schüttelt dann kräftig (200mal), indem man den Druck wiederholt abläßt. Dann läßt man absitzen. 10 *ccm* der sauren wäßrigen Schicht werden in einer Neßlerröhre mit 10 *ccm* der Ammoniak-Cyanid-Citratlösung und 10 *ccm* verdünnter Dithizonlösung (15 *mg*/*l*) versetzt. Man schüttelt kräftig, läßt absitzen und vergleicht in einem Komparator mit aus Standard-Bleilösungen hergestellten Vergleichsgemischen. Die Standard-Bleilösung enthält 3,864 *mg* Blei in 1 *l* der oben erwähnten Salzsäure.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. H. Barber. L. Hänel.

Seifen, Waschmittel. Die Bestimmung von Harz in Seifen erörtern H. E. Cox und N. Evers[2]). Reagenzien: a) Eine Lösung von 40 *g* Naphthalindisulfosäure in reinem, wasserfreiem Methylalkohol zu 1 *l*. b) Alkoholische 0,2 n-Kalilauge. Man trennt die Gesamtfettsubstanz von etwa 5 *g* Seife durch Lösen in heißem Wasser, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Abkühlen und Waschen des Fettkörperkuchens mit Wasser, bis die Waschwässer säurefrei sind. Die Fettsubstanz kann auch durch Extraktion mit Äther aus der sauren Lösung erhalten werden, wie das bei der Bestimmung des Gesamtalkalis beschrieben ist[3]). Man wägt alsdann etwa 2 *g* der Gesamtfettsubstanz in einen 150 *ccm*-Kolben, löst sie in 20 *ccm* des Naphthalindisulfosäure-Reagenses und kocht gelinde $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler unter Zugabe kleiner Tonstückchen als Siedesteine. Gleichzeitig führt man einen Blindversuch mit 20 *ccm* des Reagenses allein durch, kühlt beide Kolbeninhalte ab und titriert mit alkoholischer 0,2 n-Kalilauge zurück unter Benutzung einer 0,5%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung. Die Differenz zwischen beiden Titrationen ist ein Maß für die Harzsäuren. 1 *ccm* alkoholischer 0,2 n-Kalilauge entspricht 0,0652 *g* Harzsäuren. Man berechnet die Harz-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 134 (1938). — [2]) Analyst **62**, 868 (1937). — [3]) Vgl. den folgenden Bericht.

säuren in Prozenten der Gesamtfettsubstanz und zieht 1% des so erhaltenen Prozentgehaltes ab. Ist der Prozentgehalt an Harz gering (weniger als 5%), so ist nicht zu erwarten, daß die Ergebnisse so genau werden wie bei größeren Harzgehalten. Voraussetzung ist, daß in allen Fällen die Anwesenheit von Harz qualitativ nach C. Liebermann und L. Storch nachgewiesen wird. Zur Errechnung des annähernden Harzgehaltes der Seife wird angenommen, daß Harz 92% Harzsäuren enthält.

Über die Bestimmung von freiem Alkali in Seifen berichten H. E. Cox und N. Evers[1]) im Auftrag des Sub-Comittee on methods of Soap analysis der Society of Public Analysts and other Analytical Chemists. Sie bringen nach ausführlichen Literaturnachweisen folgende empfohlene Verfahren:

I. Bestimmung des freien Gesamtalkalis: Man bringt 100 *ccm* doppelt destillierten, gewerblichen, denaturierten Äthylalkohol von 94,7 Vol.-% in einem 400 *ccm*-Kolben zum Kochen, setzt 0,5 *ccm* einer 0,5%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung hinzu, läßt auf 70° C abkühlen und neutralisiert bei dieser Temperatur mit alkoholischer 0,1 n-Kalilauge, gibt 10 *g* der Seife in dünnen Spänen hinzu und löst sie möglichst rasch durch Erwärmen. Nach völligem Lösen gibt man sogleich 3 *ccm* n-Schwefelsäure zu und kocht auf dem Wasserbad wenigstens 10 Min. lang, um die völlige Entfernung des Kohlendioxyds zu sichern. Ist die Lösung farblos, so kühlt man auf 70° C ab und titriert mit n-Natronlauge zurück, bis die rote Farbe wiederkehrt. Kehrt nach dem Kochen die Farbe zurück, so hat man durch Zusatz einer weiteren Menge n-Schwefelsäure, Wiederaufkochen und Austitrieren die Titration zu beenden. Der Überschuß an titrierter n-Schwefelsäure soll nicht geringer als 1 *ccm* sein. Aus der Menge der verbrauchten n-Schwefelsäure errechnet sich das freie Gesamtalkali als Na_2O (oder als K_2O im Falle von Kaliseifen). Eine Reihe von Parallelversuchen verschiedener Analytiker zeigte befriedigende Übereinstimmung.

II. Bestimmung des freien kaustischen Alkalis (Hydroxydalkalis): a) Direkte Titration ohne Zugabe von Bariumchlorid: Nach ausführlicher Erörterung der Fehlerquellen durch Alkohollöslichkeit der etwa vorhandenen Carbonate, der Größe der Einwage und der Filtrationsschwierigkeiten wird folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man kocht 100 *ccm* Alkohol des Handels (94,7 Vol.-%) auf, um das Kohlendioxyd zu verjagen, gibt 0,5 *ccm* einer 0,5%igen Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert bei 70° C mit 0,1 n-Säure oder Lauge, gibt 10 *g* Seife in Spänen oder als Pulver zu und erwärmt bis zur Lösung, kühlt auf 70° C ab und titriert bei dieser Temperatur mit 0,1 n-Schwefelsäure. — b) Direkte Titration nach Zusatz von Bariumchlorid: Ist insgesamt mehr als etwa 0,4% freies Alkali anwesend, so ist es mit Bariumchlorid zu entfernen. Man löst 10 *g* der Seife in 100 *ccm* neutralen industriellen Alkohols, der 0,5 *ccm* 0,5%iger Phenolphthaleinlösung enthält, setzt 5 *ccm* heißer, neutraler 10%iger wäßriger Bariumchloridlösung in

[1]) Analyst 62, 36 (1937).

dünnem Strahl hinzu, mischt sorgfältig und titriert mit 0,1 n-Salzsäure bei 70° C, bis die Rotfärbung auftritt. Die beigegebenen, im Original einzusehenden Tafeln zeigen, daß die entstandenen Fehler in der Größenordnung von 0,008% als Na_2O gerechnet bleiben, daß die Ergebnisse bei 25 *g* Einwage ebenso genau sind wie bei 10 *g* Einwage und daß sechs Analytiker bei je zwei Versuchen Differenzen der Ergebnisse zwischen 0 und 0,002% erhielten.

III. Bestimmung des freien „Carbonat"-Alkalis: Empfohlenes Verfahren (nur für Natronseifen): Man kocht 100 *ccm* neutralen, doppelt destillierten, denaturierten Äthylalkohol des Handels (94,7 Vol.-%) in einem 400 *ccm*-Erlenmeyerkolben, fügt 10 *g* der Seife in dünnen Spänen hinzu und löst möglichst rasch durch Erwärmen, filtriert noch heiß und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit heißem Alkohol, bis Filter und Rückstand frei von Seife sind, zieht dann den Rückstand mit heißem, destilliertem Wasser aus, bis die Waschwässer nicht mehr alkalisch sind, und titriert die vereinigten wäßrigen Waschflüssigkeiten mit 0,1 n-Salzsäure unter Benutzung von Methylorange als Indikator. Man berechnet das Ergebnis auf Na_2O.

Man kann die Alkalität, die tatsächlich dem Carbonat zuzurechnen ist, durch eine Bestimmung des Kohlendioxyds ermitteln und eine der bekannten Methoden dazu benutzen; für Kaliseifen ist dies die einzig anwendbare Methode. Eine dem Original beigegebene Tafel zeigt, daß beide Methoden gute Übereinstimmung ergaben.

Liegen Wasserglasseifen oder medizinische Seifen vor, so sind die oben beschriebenen Methoden nicht ohne Abänderung anzuwenden.

Einen Beitrag zur Bestimmung des Gebrauchswertes von Schaum-, Netz-, Wasch-, Reinigungs- und ähnlichen Mitteln, und zwar unter Verwendung der Auslaufzeit, bringt J. Hetzer[1]): Gegenüber der bisherigen Methode, die aus einem Stalagmometer von I. Traube ausfließenden Tropfen eines gemessenen Flüssigkeitsquantums zu zählen, schlägt der Verfasser vor, die Auslaufzeit eines mittels des gleichen Stalagmometers gemessenen Flüssigkeitsquantums mit der Stoppuhr zu messen, was die Methode weit schneller in der Ausführung und zuverlässiger macht, weil ein Verzählen dabei unmöglich ist. Graphische Darstellung und Tabellen zeigen die gute Übereinstimmung, die bei der Prüfung verschiedener Mittel aus dem in der Überschrift genannten Artbereich gefunden wurde.

Die Bestimmung des freien Alkalis und der Kieselsäure in Wasserglasseifen behandelt eine Arbeit von H. E. Cox und N. Evers[2]). Ermittlung des scheinbar anwesenden kaustischen Alkalis: Man kocht 100 *ccm* Handelsalkohol (96 Vol.-%), um das Kohlendioxyd zu vertreiben, gibt 0,5 *ccm* 0,5%ige Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert mit 0,1 n-Säure oder -Alkali, gibt 10 *g* Seife in dünnen Spänen hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad, indem man den unlöslichen Rückstand nötigenfalls mit einem Glasstab zerteilt, um völliges Lösen der Seife zu bewirken. Dann läßt man absitzen und gießt 50 *ccm*

[1]) Fette u. Seifen **44**, 54 (1937). — [2]) Analyst **62**, 865 (1937).

der klaren Lösung ab, titriert bei 70° C mit 0,1 n-Schwefelsäure, bis die Rotfärbung gerade verschwindet, und berechnet das scheinbare freie kaustische Alkali auf Na_2O.

Bestimmung des freien Alkalis, das dem Carbonat und dem Silicat entspricht: Der unlösliche Rückstand von obiger Bestimmung des scheinbaren freien kaustischen Alkalis schließt Carbonat und Silicat zusammen mit noch anderen Füllsubstanzen ein. Man hat zunächst qualitativ zu prüfen, ob Borax, Phosphat oder andere störende Substanzen (Zinkoxyd stört nicht) anwesend sind. Sind diese abwesend, so filtriert man den unlöslichen Rückstand ab, wäscht ihn mit 20 *ccm* heißem, vorher neutralisiertem Alkohol bei 70° C aus, löst in etwa 50 *ccm* Wasser, gießt durch das Filter und wäscht den unlöslichen Rückstand mit Wasser, titriert Lösung und Waschwässer mit 0,5 n-Schwefelsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator und rechnet das Ergebnis auf Na_2O um. In einer weiteren Menge der Seife oder in dem alkoholunlöslichen Rückstand bestimmt man dann das Kohlendioxyd, indem man es mittels verdünnter Schwefelsäure austreibt und das entwickelte Gas in Kalilauge in üblicher Weise absorbiert. Der benutzte Apparat muß natürlich mit einem Kühler versehen sein, da man die angesäuerte Seifenlösung erhitzen muß, um die vollständige Entbindung des Kohlendioxyds zu sichern. Aus dem Gewicht des Kohlendioxyds errechnet sich die dem Carbonat äquivalente Menge an Natriumoxyd und die Differenz zwischen diesem und dem ersten Ergebnis ergibt das als Silicat vorhandene Natriumoxyd.

Bestimmung des gesamten freien und gebundenen Alkalis: Man löst etwa 5 *g* Seife in heißem Wasser, spült in einen Scheidetrichter und fügt einen schwachen Überschuß von 0,5 n-Schwefelsäure hinzu, extrahiert die Fettsäuren mit drei Portionen Äther und wäscht die vereinigten Ätherlösungen 3mal mit Wasser. Nachdem man den Äther von den vereinigten wäßrigen Flüssigkeiten abdestilliert hat, titriert man den Überschuß an Säure mit 0,5 n-Lauge zurück unter Verwendung von Methylorange als Indikator. Die verbrauchte Säure entspricht der Summe des gesamten freien Alkalis (kaustisches, an Carbonat und an Silicat gebundenes Alkali) und dem als Seife gebundenen Alkali. Man dampft den Äther der vereinigten Ätherlösungen ab, trocknet und wägt die Fettsubstanz, bestimmt den Neutralisationswert durch Auflösen einer gewogenen Portion in Alkohol und Titrieren mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge und errechnet aus diesem Wert das als Seife gebundene Alkali als Na_2O. Die Differenz zwischen dem gesamten freien und gebundenen Alkali und dem als Seife gebundenen Alkali muß dann in Übereinstimmung mit der Summe der drei besonderen Bestimmungen von freiem kaustischem und Silicat-Alkali gefunden werden.

Bestimmung der als Alkalisilicat vorhandenen Kieselsäure: (Normalmethode der American Chemical Society[1]). Wenn das

[1]) F. W. Smither, R. E. Divine, C. P. Long, M. L. Sheely, H. P. Trevithick und P. H. Walker, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 2, 5 (1937).

Material keine in Wasser unlöslichen Mineralstoffe enthält, so erhitzt man ein Muster der Seife, das nicht mehr als 0,2 *g* Kieselsäure enthält, in einer Platinschale auf niedrige Temperatur und extrahiert nach dem Verkohlen die löslichen Salze mit Wasser, gibt das Filter mit dem verkohlten Rückstand in die Schale zurück und vollendet die Veraschung. Man vereinigt den Rückstand in der Schale mit dem Wasserauszug, säuert sorgfältig mit Salzsäure an und gibt schließlich 5—10 *ccm* konz. Salzsäure im Überschuß zu, wobei man die Schale oder den Tiegel, der die Lösung enthält, mit einem Uhrglas bedeckt hält, um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden.

Enthält das Material wasserunlösliche Substanzen, so nimmt man eine Menge, die nicht über 0,3 *g* Kieselsäure enthält, von der Lösung, die man beim Titrieren des freien Alkalis, das dem Carbonat und der Kieselsäure entspricht, erhält (siehe S. 228). Dann fügt man 5—10 *ccm* konz. Salzsäure hinzu, dampft die angesäuerte Lösung, nachdem man das etwa benutzte Uhrglas weggenommen und in die Schale abgespritzt hat, auf dem Dampfbad oder auf einer geheizten Platte bei einer 200° C nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne ein, wobei man Verlust durch Spritzen sorgfältig vermeidet. Dann kühlt man ab, befeuchtet mit konz. Salzsäure, läßt 5—10 Min. stehen und zerteilt alle Klumpen mittels eines Glasstabes, gibt dann etwa 25 *ccm* heißes Wasser hinzu, erhitzt einige Minuten und filtriert durch ein kleines aschefreies Filter ab. Sodann wäscht man sorgfältig mit heißem Wasser aus, verdampft das Filtrat zur Trockne, wiederholt die oben beschriebene Behandlung und filtriert durch ein zweites Filter, verbrennt sorgfältig beide Filter und ihre Inhalte in einem gewogenen Platintiegel (zuerst bei niederer Temperatur, bis das Papier verascht ist, und dann auf der Gebläselampe), läßt in einem Exsiccator erkalten, wägt und wiederholt das Glühen bis zum konstanten Gewicht. Man befeuchtet dann die Tiegelrückstände mit Wasser, gibt 10 *ccm* Fluorwasserstoffsäure und 4 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, verdampft über einer kleinen Flamme zur Trockne, erhitzt 2 Min. lang auf die Temperatur der Lötrohrflamme, kühlt im Exsiccator ab und wägt. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem vorigen ist das Gewicht der Kieselsäure (SiO_2). In der Arbeit sind die Ergebnisse der von fünf Analytikern ausgeführten Untersuchung zweier Seifenmuster mitgeteilt. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Über Fettbestimmung in Tyloseseifen hat G. Knigge[1]) gearbeitet. Bestimmung des Gehaltes an Gesamtfettsäure: In ein 150 *ccm*-Rundstehkölbchen (zweckmäßigerweise von Schott & Gen., Jena mit in den Boden eingeschmolzenem Siedesteinchen) wägt man 3 oder 5 *g* Seife ein, setzt etwa 60 *ccm* 10%ige Salzsäure zu, kocht 1 Stde. auf direkter Flamme am Rückflußkühler, entfernt den Kühler, läßt abkühlen, indem man das Kölbchen in fließendes kaltes Wasser stellt, und erhält so einen zusammenhängenden erstarrten Fettsäurekuchen. Man filtriert

[1]) Seifensieder-Ztg. 64, 208 (1937); s. a. C. Bergell, Seifensieder-Ztg. 64, 173 (1937).

das völlig abgekühlte Sauerwasser in einen Scheidetrichter und spritzt das Kölbchen einige Male mit Wasser aus, so daß alle Tylose auf das Filter gelangt. Nach dem Ablaufen des Spülwassers bringt man das Filter in ein Becherglas und trocknet es völlig im Trockenschrank. Inzwischen schmelzt man den im Kölbchen befindlichen Fettsäurekuchen auf dem Wasserbad, löst in Äther, bringt die ätherische Lösung in den Scheidetrichter und spült Kölbchen und Trichter gut mit Äther nach. Nun bringt man das inzwischen getrocknete Filter wieder in den Trichter, setzt diesen auf den Scheidetrichter, spült das zum Trocknen benutzte Becherglas mit Äther aus und bringt diesen Spüläther auf den Trichter, um das Filter auszuwaschen, was mit der getrockneten Tylose flott gelingt, schüttelt dann im Scheidetrichter Sauerwasser und Ätherlösung gut durch und erhält so zwei scharf getrennte Schichten. Die weitere Bestimmung der Gesamtfettsäuren erfolgt dann nach der Vorschrift der deutschen Einheitsmethoden. Zum Nachweis von Tylose löst man etwas Seife im Reagensglas mit heißem Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure (Methylorange als Indikator) an. Scheidet sich beim Erwärmen im Wasserbad oben eine weiße krümelige Masse ab und kommt es nicht zur Bildung einer klaren Fettsäureschicht, so ist vermutlich Tylose vorhanden.

Ein gewichtsanalytisches Schnellverfahren zur Bestimmung der Fettsäuremengen in Seifen gibt A. Korennowa[1]) an: Man erhitzt 5 *g* Seife im Becherglas mit technischer Salzsäure (1:5) bis zum Klarwerden der Fettsäuren, filtriert durch ein feuchtes Filter, überträgt das die Fettsäuren enthaltende Filter in dasselbe Becherglas, verrührt mit 25 *ccm* Äther, bringt die ätherische Lösung in einen gewogenen Kolben, wäscht das Becherglas mit Äther nach, verdampft den Äther, trocknet den Rückstand bei 110—115° C und wägt.

Über Tonbestimmung in Seifen unter Anwendung des Zentrifugierverfahrens berichtet M. T. Bolschakowa[2]): Man wägt in ein dickwandiges, mit Glasstab abgewogenes Zentrifugenrohr 1—2 *g* Seife ein, verrührt mit 40 *ccm* siedendem Alkohol bis zum Lösen der Seife, notfalls erhitzt man nach Aufsetzen eines Luftkühlers. Man zentrifugiert dann mit 2000 U/Min. und gießt die Lösung ab; trübt sich hierbei die Lösung, so muß sie angewärmt werden. Man behandelt den Rückstand nochmals mit heißem Alkohol, zentrifugiert und gießt wieder ab. Zu den letzten Alkoholtropfen gibt man etwas Salzsäure; eine Trübung zeigt die Gegenwart von Seife an. Der Niederschlag wird mit 40 *ccm* Alkohol + Äther (1:1), hierauf mit Äther verrührt und geschleudert. Dann wird der Niederschlag an den Röhrchenwänden zerrieben und bei 110—115° C 10 Min. getrocknet. Bei silicat- und sodafreien Seifen wird zur Tonbestimmung 96grädiger Alkohol verwendet, 3—5 Min. lang zentrifugiert usw. und getrocknet. Enthält die Seife Silicate und Soda, so wird sie 2mal mit 60—70grädigem Alkohol abgeschleudert

[1]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **12**, 253 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 230 (1937). — [2]) Analysenmethoden Öl- u. Fettind. (russ.) S. 108 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1833 (1937).

(5—6 Min.) und weiter wie oben behandelt. Die Methode ist weniger genau in Gegenwart von Silicaten; der Rückstand ist dann nach Herauslösen der Seife noch mit 10%iger Lauge zu behandeln.

Eine Dichromat-Schnellmethode zur Glycerinbestimmung in Seifen und Unterlaugen beschreibt E. Randa[1]). *Reagenzien;* a) 76 *g* Kaliumdichromat werden in 1 *l* Wasser gelöst. b) 30 *g* Ferroammoniumsulfat werden mit Wasser und 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) zu 1 *l* aufgefüllt. c) 150 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) + 150 *ccm* 85%ige Phosphorsäure + 700 *ccm* Wasser. d) 1 *g* Diphenylamin in 100 *ccm* konz. Schwefelsäure (als Indikator). e) gesättigte Lösung von basischem Bleiacetat. f) 6 *g* Zinnchlorür werden mit 60 *g* Salzsäure (D 1,178—1,185) und Wasser unter Zusatz von etwas reinem Zinn zu 100 *ccm* gelöst. g) Gesättigte Lösung von Quecksilberchlorid. h) Eisendraht mit 99,8% Fe. *Einstellung der Dichromatlösung.* Je drei Einwagen von 0,25—0,35 *g* Eisendraht h werden in 30 *ccm* konz. Salzsäure in der Wärme gelöst, dann wird die Zinnchlorürlösung f tropfenweise bis zum Verschwinden der Gelbfärbung zugesetzt, darauf läßt man abkühlen und verdünnt auf 100 *ccm*. Man setzt 10 *ccm* Quecksilberchloridlösung g hinzu, schüttelt während einiger Minuten und gibt dann je 20 *ccm* Schwefelsäure-Phosphorsäuremischung c, sowie 3 Tropfen des Diphenylaminindikators d hinzu. Man verdünnt alsdann die Dichromatlösung a mit neun Teilen Wasser und titriert damit direkt aus der Bürette. Gegen Titrationsende färbt sich die grüne Lösung blaugrün bis graublau, am Endpunkt wird die Lösung tiefblau. 1 *g* Fe entspricht 0,8781 *g* Kaliumdichromat, 1 *g* Kaliumdichromat 0,1341 *g* Glycerin.

Einstellung der Ferroammoniumsulfatlösung b: Man gibt aus einer Bürette in eine Porzellanschale 20 *ccm* Ferroammoniumsulfatlösung b, 20 *ccm* Lösung c (Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch) und 5 Tropfen Indikator d und titriert mit der 1:10 verdünnten Dichromatlösung a. Letztere hält sich lange Zeit unverändert, Lösung b ist dagegen täglich gegen a einzustellen.

Glycerinbestimmung in Seife: 10 *g* Seife (± 0,01 *g*) löst man in möglichst wenig Wasser (bei Gegenwart von Stärke hat man das in Wasser Unlösliche zu entfernen), setzt 50 Vol.-% Eisessig zu und zerlegt die Seife auf dem Dampfbad, kühlt dann ab und wäscht den Fettsäurekuchen mit Wasser nach. (Stark wasserglasgefüllte Seifen werden direkt mit basischem Bleiacetat behandelt.) Zur wäßrigen sauren Schicht gibt man etwas Bleiacetatlösung e, filtriert notfalls und prüft das Filtrat, ob es mit Bleiacetat noch einen Niederschlag gibt, fügt zur Lösung Schwefelsäure (1:4) zur Fällung des Bleiüberschusses hinzu, filtriert in einen 300 *ccm*-Meßkolben und wäscht mit Wasser (21° C) nach. Zum klaren Filtrat gibt man aus der Bürette 25 *ccm* Dichromatlösung a und fügt unter Umschwenken des Kolbens 25 *ccm* konz. Schwefelsäure zu, erwärmt auf dem Wasserbad $1^1/_2$ Stdn. auf 85—90° C, kühlt ab und füllt auf 300 *ccm* auf. Die Lösung gibt man in eine Bürette und titriert gegen

[1]) Oil and Soap **14**, 7 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3569 (1937).

etwa 20 *ccm* der Ferroammoniumsulfat-Lösung b + 20 *ccm* Lösung c + 5 Tropfen Indikator d.

Glycerinbestimmung in Gegenwart von Zucker: Man arbeitet wie oben, läßt aber die Lösung zur Inversion des Zuckers 20 Min. kochen und bestimmt dann die zur Oxydation des Glycerins + Zuckers nötige Menge Dichromatlösung a und den Zuckergehalt nach der A.O.C.S.-Methode[1]).

Glycerin in Unterlauge: Man arbeitet wie bei der Glycerinbestimmung in Seife, mit folgenden Ausnahmen: 25 *g* Unterlauge versetzt man, notfalls nach Verdünnung, mit basischem Bleiacetat, filtriert und wäscht 3—4mal mit Wasser nach, fällt im Filtrat das Blei mit verdünnter Schwefelsäure, füllt das Filtrat zu 300 *ccm* auf und bestimmt in 25 *ccm* davon das Glycerin wie oben.

Über eine neue Methode zur Bestimmung der Fettsäure in gefüllten Seifen berichtet N. Spasskij[2]). Es handelt sich hier hauptsächlich um die Füllmittel Lehm und Kaolin, die beim Ansäuern der wäßrigen Seifenlösung die abgeschiedenen Fettsäuren absorbieren und festhalten; ebenso geht bei der Extraktion mit Äther ein Teil des Füllmaterials in die Ätherschicht. Deshalb wird vorgeschlagen:

1. Die Trennung des Lehms von der Seife mittels Alkohols: Man kocht 5—10 *g* Seife in einem Erlenmeyerkolben mit 100—200 *ccm* 96%igen Alkohols bis zur gänzlichen Lösung der Seife, läßt den Lehm sich absetzen und dekantiert die alkoholische Lösung durch ein vorher zum konstanten Gewicht getrocknetes Filter, kocht den Lehmrückstand nochmals mit Alkohol aus, filtriert und vereinigt die Filtrate, nachdem man den Lehmrückstand auf das Filter gebracht und ihn dort bis zur völligen Entfernung der Seife ausgewaschen hat. Zur Bestimmung des Endpunktes beim Auswaschen nimmt man 1 *ccm* des Filtrats, gibt 3 *ccm* destilliertes Wasser und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu: Die Abwesenheit einer Rotfärbung zeigt die gänzliche Entfernung der Seife an. Aus der abfiltrierten Lösung wird der Alkohol abdestilliert; die Seife wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt und die Fettsäure mit Äther extrahiert. Den Lehmrückstand auf dem Filter wäscht man mit heißem Wasser zur völligen Entfernung wasserlöslicher Salze aus (Probe mit Silberlösung) und trocknet zum konstanten Gewicht.

2. Trennung des Lehms mit 50%igem Alkohol: Diese Methode weicht von der unter 1. beschriebenen nur in der Anwendung des 50%igen Alkohols ab. Beide Verfahren haben den Nachteil, daß sie zeitraubend und nicht genügend genau sind, da es bei größerem Lehmgehalt und Verschiedenheit der Lehme sowie bei Gehalt an löslichen Calcium- und Magnesiumverbindungen unmöglich ist, die Seife völlig aus dem Lehm zu entfernen. Der Verfasser empfiehlt deshalb die Methode von S. Pleschkowa und A. Chernitschkina[3]).

---

[1]) American Oil Chemist Society, Oil and Soap **11**, 90 (1934). — [2]) Seifensieder-Ztg. **64**, 282 (1937). — [3]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) 1932, Nr. 9, S. 17.

Für die quantitative Bestimmung des Lehms ist diese Methode nicht anwendbar, da das Kaolin bei der alkalischen Bearbeitung 3%, gewisse Lehmsorten, z. B. „Kil", sogar 15% an Gewicht verlieren. Die Methode hat die Nachteile des zu großen Alkoholverbrauchs und des Zeitverlustes durch das Abdestillieren des Alkohols. Neue Methoden des Verfassers stützen sich auf die Beobachtung, daß in alkoholisch-wäßrigen Lösungen Adsorption und Netzvermögen des Lehms sich völlig verändern. In 30%igem und etwas stärkerem Alkohol benetzt sich der Lehm besser als die Fettsäuren und Äther, weshalb der Lehm bei den im folgenden beschriebenen Methoden fast völlig frei von Fettsäuren bleibt.

3. Die Methode der Ätherextraktion aus alkoholisch-wäßriger Lösung: Man bereitet eine Mischung aus 60 Teilen 96%igen Alkohols, 35 Teilen destillierten Wassers und 5 Teilen konz. Salzsäure. 5—8 *g* abgewogene, kleingeschnittene Seife gibt man in ein Reagensglas, gießt 80 *ccm* der obigen Mischung dazu und erwärmt auf 60—70° C. Die Seife wird dadurch rasch zerlegt und die Fettsäuren schwimmen auf der Oberfläche. Man gießt den Inhalt des Glases in einen Scheidetrichter und wäscht das Glas nochmals mit 20 *ccm* derselben Alkoholmischung und mit Äther nach. Nach dem Erkalten der Lösung im Scheidetrichter extrahiert man 3mal mit Äther; für die erste und zweite Extraktion nimmt man je 50 *ccm*, für die dritte 30 *ccm*. Bei einer Stärke des Alkohols von 50—60% findet eine schnelle Trennung der Schichten statt. Ein Teil des Alkohols geht in die Ätherschicht über und bei der zweiten und dritten Extraktion kann sich eine beständige Emulsion bilden, die nach Zugabe von 5—10 *ccm* Alkohol sich schnell zerlegt. Man wäscht die vereinigten Ätherauszüge mit 10%iger Kochsalzlösung bis zur neutralen Reaktion, sammelt die Waschwässer in einem zweiten Scheidetrichter und extrahiert sie nochmals mit 50 *ccm* Äther, die man wieder mit 10%iger Kochsalzlösung auswäscht und mit den ersten Ätherauszügen vereinigt. Man filtriert nun die Ätherlösung durch ein mit einer Schicht wasserfreien Natriumsulfats bedecktes Filter in einen gewogenen Glaskolben, verdampft den Äther, trocknet die erhaltenen Fettsäuren bei 80—85° C bis zur Entfernung des Äthers zum konstanten Gewicht und wägt, wenn die letzte Gewichtsabnahme unter 0,1% vom Gewicht der Fettsäuren bleibt. Die letztere Methode hat den Vorzug der schnellen Ausführung. Eine Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung der Ergebnisse der drei Methoden gut ist.

4. Die Kuchenmethode: Zur Zerlegung der Seife dient eine Mischung von 2 Teilen Salzsäure (D 1,19), 6 Teilen destilliertem Wasser und 4 Teilen Alkohol. Man gibt in ein Becherglas 5—10 *g* der klein geschnittenen Seife, 80—100 *ccm* der oben angegebenen Mischung, stellt das Glas auf eine elektrisch geheizte Platte und zerlegt so in 10—15 Min. die Seife völlig, wobei die Fettsäuren oben schwimmen und der Lehm sich in der Alkohollösung absetzt. Man stellt nach kurzem Kochen das Glas in kaltes Wasser, drückt nach Erstarrung der Fettsäuren den Fettkuchen mit einem Glasstab durch, filtriert den suspendierten Lehm durch ein dichtes Kupferdrahtnetz, welches Fettsäurekörnchen zurückhält,

und wäscht diese mit heißem Wasser in das Kölbchen zurück, gießt 100 *ccm* heißes Wasser hinzu und kocht 5—10 Min. Dann kühlt man ab und gießt das Wasser wie vorher ab. Den erhaltenen Fettkuchen trocknet man mit Filtrierpapier ab und schmelzt ihn in einer Porzellanschale. Nach dem Abkühlen nimmt man den Kuchen heraus, trocknet ihn mit Filtrierpapier ab und wägt. Tabellen zeigen, daß die Ergebnisse dieser Kuchenmethode gute Übereinstimmung zeigen mit den bei Anwendung von alkoholischer 0,5 n-Kalilauge erhaltenen Werten, so lange der Kaolingehalt nicht über 25% steigt. K. Fresenius.

Für die quantitative Bestimmung von Eisen und Kupfer in Leim hat W. Simon[1]) eine Methode ausgearbeitet. 10 *ccm* Leim werden mit 50 *ccm* konz. Schwefelsäure gekocht, bis die Lösung farblos ist. Nach dem Erkalten werden zu der auf 200 *ccm* verdünnten Lösung 5 *ccm* gesättigte Sublimatlösung zugegeben. Nachdem 1 Stde. lang Schwefelwasserstoff eingeleitet worden ist, wird der Niederschlag, der Quecksilber- und Kupfersulfid enthält, abfiltriert und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Dann wird das Filter verascht und der Niederschlag geglüht, bis alles Quecksilber verdampft ist. Man löst den Rückstand in 1 *ccm* konz. Salpetersäure und füllt auf 40 *ccm* auf. Dann fügt man 5 *ccm* Ammoniak hinzu und bringt die Lösung in einer Neßlerschen Röhre auf 50 *ccm*. Zur Herstellung der Vergleichslösung verdünnt man 1 *ccm* konz. Salpetersäure mit Wasser auf 35 *ccm* und gibt 5 *ccm* Ammoniak hinzu. Nun wird eine Kupfernitratlösung, von der 1 *ccm* 1 *mg* Kupfer entspricht, zugefügt, bis die Farbe der Vergleichslösung gleich der der zu untersuchenden Lösung ist. Das Filtrat wird gekocht, mit 1 *ccm* Perhydrol oxydiert, auf 200 *ccm* eingeengt und in einem 250 *ccm*-Meßkolben aufgefüllt. 50 *ccm* dieser Lösung werden mit 1 *ccm* konz. Salpetersäure und 5 *ccm* 10%iger Ammoniumrhodanidlösung versetzt und auf 100 *ccm* verdünnt. Für die Vergleichslösung braucht man: 1,4 *g* Ammoniumsulfat, 1 *ccm* konz. Salpetersäure in 90 *ccm* Wasser und 5 *ccm* 10%ige Ammoniumrhodanidlösung. Es wird so lange Ferrisulfatlösung zugesetzt, bis die Farbe gleich ist. 1 *ccm* dieser Lösung entspricht 0,1 *mg* Eisen. H. Barber.

Für die Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse von Schweißnähten ändert N. F. Russanewitsch[2]) die von Scott mitgeteilte Methode ab. Kieselsäure wird durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure aus der Differenz bestimmt. Dann behandelt der Verfasser den Fluorierungsrückstand mit Salzsäure und bestimmt in der Lösung Eisen und Mangan. H. Barber.

Die Bedingungen für den Nachweis von Thorium in Glühdrähten untersuchen J. A. M. van Liempt und J. H. M. van Uden[3]). Thorium läßt sich dadurch nachweisen, daß es dank seiner Radioaktivität auf photographischem Negativmaterial eine Schwärzung hervorruft. Das Aufnahmematerial, der Einfluß der Luftfeuchtigkeit und die Veränder-

[1]) Kunstdünger u. Leim **33**, 293 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1871 (1937). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 273 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3188 (1937). — [3]) Rev. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 607 (1937).

ungen durch die verschiedene Verarbeitung der Drähte werden in der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht. H. Barber.

Verschiedene Methoden. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd für Kühlautomaten schlägt N. N. Otwagin[1]) vor, die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds zu messen. Da Feuchtigkeit die Leitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds an sich nur wenig verändert, sättigt man es mit trockenem Salzsäuregas, das sich mit der Feuchtigkeit verbindet und dann sehr gut meßbare Leitfähigkeitsänderungen hervorruft. Das Verfahren wird als konduktometrische Methode bezeichnet und arbeitet mit einer Empfindlichkeitsgrenze von 0,001—0,07%, während mit den bekannten Methoden nur eine Genauigkeit von 0,1% erzielt werden kann.

Einen neuen Feuchtigkeitsmesser für Holz beschreibt F. Moll[2]). Der Apparat besteht aus einem Hygrometer von Dunlop, in welchem statt des üblichen Haares ein Stück Goldschlägerhaut eingebaut ist. Zum Gebrauch wird das Gerät in ein Bohrloch des zu untersuchenden Holzes eingeführt. Die Wirkungsweise ist die übliche, indem die durch den Wassergehalt bewirkte Verkürzung bzw. Verlängerung der Goldschlägerhaut auf eine Zeigervorrichtung übertragen wird.

Über die Einwirkung von heißer verdünnter Säure auf Holz, insbesondere über die Wirkung auf den Ligninwert haben W. E. Cohen und E. E. Harris[3]) gearbeitet. Sie extrahieren Ahornholz der Reihe nach mit einem kalten Alkohol-Benzol-Gemisch (1:2), mit kaltem Alkohol, kaltem Wasser und Wasser von 98°. Der gesamte Extraktionsverlust wird mit 10,6% angegeben. Das Holz wird nun bei Zimmertemperatur getrocknet und fein gepulvert, das Pulver unter Rückfluß mit 3%iger Schwefelsäure 2, 4, 8, 16 und 30 Stdn. gekocht. Ein anderer Anteil wird 10mal je 4 Min. mit 5%iger Schwefelsäure behandelt, die man zum Sieden erhitzt. Nach jeder Extraktion wird das Holz durch Absaugen von der Säure befreit und mit Wasser bis zum Verschwinden der Säurereaktion gewaschen. Die Wägung erfolgt nach Trocknen bei Zimmertemperatur. Von den angegebenen Analysenzahlen sind bemerkenswert: Verlust durch Extraktion mit den organischen Lösungsmitteln = 4,3%; durch kaltes Wasser = 6,3%. Durch die Hydrolyse werden etwa 17,5% Lignin abgespalten. Dieser Wert ist bereits nach 2 Stdn. erreicht und nimmt bei einer Kochdauer bis zu 30 Stdn. nicht mehr zu. Die erhaltenen Furfurolwerte betragen bei 2 Stdn. 3,6%, bei 4 Stdn. 2,3%, bei 16 Stdn. 1,3% und bei 30 Stdn. 0,9%. Der gesamte Extraktionsverlust beträgt bei 2stündiger Kochdauer 24,3% und steigt bei dreißigstündiger Hydrolyse bis zu 35,4%. Eine Prüfung des Methoxylgruppengehaltes der extrahierten Substanzen zeigt, daß bei der Behandlung lediglich Lignin, aber keinerlei Kohlenhydrate abgespalten werden. Sämtliche Filtrate

[1]) Kälte-Ind. (russ.) **15**, Nr. 2, 4 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2562 (1937). — [2]) AWF.-Mitt. **19**, 40 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 695 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 234 (1937).

geben deutliche Ligninreaktion. Ähnliche Resultate liefert Fichtenholz. Die Versuche zeigen, daß alle Formen milder Hydrolyse, einschließlich der Behandlung mit heißem Wasser, in der Vorbehandlung vermieden werden müssen, wenn das Lignin im Holz bestimmt oder isoliert werden soll.

In einer Mitteilung über die Bestimmung des Unverseifbaren, der Polybromidzahl und der Hydroxylzahl teilt H. Fiedler[1]) Resultate der nach verschiedenen bekannten Methoden ermittelten Zahlen mit und macht Vorschläge für die zweckmäßige Ausgestaltung dieser Methoden.

Über den Sericingehalt und die Methodik seiner Bestimmung in der Coconhülle des Eichenspinners berichtet A. S. Gnedowski[2]). Sericin wird isoliert, indem 1 *g* Coconhülle erst 1½ Stdn. und dann 2mal je 2 Stdn. mit 100 *ccm* einer 3%igen neutralen Seifenlösung ausgekocht wird. Nach der dritten Auskochung wird der Rückstand 10mal mit siedendem Wasser ausgewaschen. Der Sericingehalt der Coconhüllen beträgt 10—12% des Gewichtes, und zwar enthalten die weiblichen Cocons durchschnittlich um 1,5—2% Sericin weniger als die männlichen.

In einer Arbeit von A. I. Ssolnzew[3]) über die Bestimmung des Gesamtstickstoffs, des „Rohfettes" und der „Rohcellulose" wird ein gewöhnlicher Verbrennungskolben von 800 *ccm* Inhalt mit erweitertem Rohr beschrieben, der für sich allein zum Kjeldahlaufschluß, in Verbindung mit einem Extraktionsapparat zur Fettbestimmung und schließlich mit Kühler zur Cellulosebestimmung verwendet werden soll.

Ein schreibender elektrochemischer Sauerstoffmesser von A. Petersen[4]) beruht, wie alle derartigen Instrumente, auf der Messung der bei Oxydationsvorgängen freiwerdenden elektrischen Energie. Durch diese Wirkungsweise wird eine genaue Bestimmung sowie die Aufzeichnung der im Kesselwasser vorhandenen Sauerstoffmengen ermöglicht.

Eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Salzgehaltes im Kesseldampf hat die Schmidtsche Heißdampfgesellschaft m. b. H.[5]) zum Patent angemeldet. Das Prinzip des Verfahrens beruht darauf, daß aus einer Dampfleitung vor oder hinter dem Überhitzer ein Dampfstrahl abgezweigt und in eine nichtleuchtende Flamme geleitet wird. Das Druckgefälle, unter dem der Dampf entströmt, muß genau bekannt und die Düse kalibriert sein. Die durch den Salzgehalt der Flamme hervorgerufene Leuchtwirkung läßt sich dann auf photometrischem oder spektralanalytischem Weg messen, wobei die Helligkeit der charakteristischen Spektrallinien ein Maß für den Gehalt an dem betreffenden Salz ist.

---

[1]) Fette u. Seifen **44**, 471 (1937). — [2]) Seide (russ.) **7**, 67 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 1130 (1937). — [3]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **7**, 391 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 446 (1937). — [4]) Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **18**, 165 (1937). — [5]) D. R. P. 644793 (1937).

Ein Verfahren und eine Apparatur zur Bestimmung von Nebeln, Rauch und Staub hat A. Czernotzky[1]) ausgearbeitet. Die Aufgabe, kolloiddisperse Stoffe in Form von Nebeln, Rauch und Staub zu bestimmen, wie sie oft bei der Überwachung der Wirkungsweise von industriellen Waschtürmen, Kondensations- und Absorptionsanlagen auftritt, bereitet manchmal Schwierigkeiten, da eine allgemein brauchbare Apparatur bisher nicht beschrieben ist und da die Nebel gewöhnlich in einer besonders schwer absorbierbaren Form, als sogenannte feuchte Nebel, vorliegen. Ferner können die in Frage kommenden Stoffkonzentrationen um mehrere Zehnerpotenzen schwanken. Eine Apparatur, die billigen Anforderungen gerecht wird, besteht aus drei Glaskolben von je 1 *l* Inhalt. Der erste Kolben ist mit dem zweiten direkt verbunden. Der zweite und der dritte Kolben sind je mit einem Rückflußkühler versehen; die Verbindung geht über diese beiden Kühler. Hinter dem dritten Kolben befindet sich ein Strömungsmesser von nicht unter 1,5 *m* Länge. Das zu untersuchende Gas wird durch die Apparatur hindurchgesaugt. Herrscht an der Gasentnahmestelle ein Druck von über 1000 *mm* Wassersäule und ist eine Verstopfung des Strömungsmessers nicht zu befürchten, so kann man den Druckregler und den Strömungsmesser auch vor der Kondensationsapparatur anordnen und das Gas unter eigenem Druck durch die Vorrichtung streichen lassen. Zur Vermeidung störender Zufälligkeiten soll die Verbindung zwischen der Gasentnahmestelle und dem ersten Kolben möglichst kurz sein. Die beiden ersten Kolben füllt man mit 300—400 *ccm*, den dritten mit 150 *ccm* Wasser. Die beiden ersten Kolben werden zum starken Sieden erhitzt und hierauf wird mit dem Absaugen des Gases begonnen. Die Sauggeschwindigkeit muß sich nach der Konzentration und der Art des Nebels richten; bei Gehalten von unter 1 *g* je Kubikmeter kann sie acht oder mehr Liter je Minute betragen; in allen Fällen ist sie so einzustellen, daß der Inhalt des dritten Kolbens klar bleibt. Mit Wasserdampf flüchtige, nebelförmige Stoffe können in dieser Apparatur nicht kondensiert werden. Bei hohen Gasgeschwindigkeiten und bei längerer Kondensationsdauer kann sich das Wasser aus dem ersten und zweiten Kolben in dem dritten Kolben anreichern. Durch sinngemäße Anordnung von Absperrhähnen an den Siedekolben 2 und 3 kann das Wasser in die Kolben 2 und 1 zurückgedrückt werden. Der Versuch wird so lange fortgesetzt, bis sich der ursprünglich gaskolloid verteilte Stoff in den drei Kolben in analytisch greifbarer Menge angereichert hat, was sowohl abhängig ist von der Konzentration als auch von der Strömungsgeschwindigkeit und der analytischen Methode, nach welcher der Nebel- oder Rauchbildner endgültig bestimmt werden soll. Es wird gezeigt, daß die Apparatur mehr als 99% des ursprünglich nebelförmigen Stoffes absorbiert. Bestimmt wurden z. B.: 0—3,5 *g/cbm* Schwefeltrioxyd in Schwefeldioxyd bei einer Gasgeschwindigkeit von 60 *l* je Stunde in 60—90 Min.; 20—50 *g* je Kubikmeter Zinkchloridnebel in Luft bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 *l* je Stunde in

[1]) Chem. Fabrik **10**, 218 (1937).

5—10 Min.; 5—70 *g* je Kubikmeter Schwefelsäurenebel in Abgas bei einer Meßdauer von 20—60 Min.

Zur chemischen Kontrolle des schwefelsauren Zink- und des alkalischen Zinnbades geben J. I. Vogelsohn und N. W. Kalmykowa[1]) eine Methode an. Zur Analyse des Zinkbades wird mit einer Pipette diejenige Menge des Elektrolyten abgemessen, die etwa 0,2 *g* Zink enthält; sie wird mit 15 *ccm* einer 25%igen Ammoniumsulfatlösung versetzt, mit Ammoniak alkalisiert und bis zum Siedepunkt erhitzt. Der Niederschlag wird filtriert und sechsmal mit einer Lösung, die auf 1 *l* Wasser 50 *g* Ammoniumsulfat und 100 *ccm* konz. Ammoniaklösung enthält, gewaschen. Nachdem im Filtrat der Ammoniaküberschuß mit verd. Schwefelsäure gegen Lackmuspapier neutralisiert ist und noch weitere 5 *ccm* einer 4 n-Schwefelsäure zugefügt sind, wird die Lösung auf ein Gesamtvolumen von 100 *ccm* gebracht, auf 80° erwärmt und sehr langsam mit Kaliumferrocyanid titriert. Als Indikator dienen 2 Tropfen einer 1%igen Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure. Der beim Umrühren zuerst gallertig ausfallende Niederschlag soll pulvrig und die Lösung immer mehr blau werden. Kurz vor dem Ende der Titration schlägt die Lösung nach Hellblau, dann nach Hellgraublau und schließlich nach Gelbgrün um. Das Sulfat des Bades bestimmt man nach der von Komarowsky verbesserten Bariumchromatmethode von Andrews. Zur Analyse des Zinnbades werden 10 *ccm* des Elektrolyten mit 1—2 *ccm* einer 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, auf 50 *ccm* verdünnt und unter Rühren sehr vorsichtig mit einer ungefähr normalen Salpetersäure gegen Methylorange sauer gemacht. Nach Verdünnen auf 100 *ccm* und Erhitzen bis nahe zum Siedepunkt setzt sich der Zinnsäureniederschlag sehr leicht ab; er wird filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

Über die Bestimmung des Gehaltes an Riechstoffen in Lösungen nach der „Pseudojodzahl" arbeiten M. M. Eiderman und M. A. Weitzman[2]). Die Jodzahl wird wegen der unter den Bedingungen des Versuches häufig stattfindenden Substitution „Pseudojodzahl" genannt. Zu ihrer Ermittlung wird die Jodzahlbestimmung nach Margosches modifiziert, indem man 0,1—0,15 *g* der Riechstoffkomposition in 5—10 *ccm* Alkohol löst und mit 10—15 *ccm* einer alkoholischen 0,2 n-Jodlösung versetzt. Die gut miteinander vermischten Lösungen werden mit 200 *ccm* Wasser verrührt und bleiben dann 5 Min. im Dunkeln stehen. Durch Zusatz einer bekannten Menge Natriumthiosulfat und Titration des Überschusses mit Jod ergibt sich die Pseudojodzahl. Parfüms und Kölnisch Wasser werden auf die gleiche Weise analysiert. Das Verfahren ist nur bei ständiger Anwendung derselben Komposition durchführbar. Die Ausrechnung erfolgt nach der Gleichung $x = a \cdot d/c \cdot b \cdot 100$, wobei a das Molekulargewicht des Riechstoffes, b die Einwage, c die durch die Komposition gebundene Anzahl

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 1327 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4399 (1937). — [2]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **13**, 23 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1014 (1938).

Kubikzentimeter der 0,2 n-Jodlösung und d die Zahl der von dem Parfüm selbst verbrauchten Jodlösung darstellt.

Zur Bestimmung von Wasser in höheren Alkoholen hat M. Ilmenew[1]) die Methode der Wasserbestimmung mittels Pottasche verbessert. Man läßt die Alkoholfraktion 30 Min. mit Kaliumcarbonat stehen und bestimmt dann pyknometrisch die Dichte. Der Wassergehalt wird nach den Formeln:

$$x + (v - x) \cdot d_1 = v \cdot d \quad \text{bzw.} \quad x = v \cdot (d - d_1)/(1 - d_1)$$

berechnet. Darin entspricht x der Anzahl Kubikzentimeter Wasser, v ist das Gesamtvolumen von Alkohol und Wasser, $d_1 = D^{15}$ der entwässerten Probe, und $d = D^{15}$ der wasserhaltigen Probe.

Zur Prüfung von hitzeempfindlichen plastischen Massen hat sich die Bakelite Corporation[2]) in USA. ein Verfahren schützen lassen. Um die Härteeigenschaften eines Kunstharzes, das unter Druck und Hitze zuerst fließbar wird und dann erhärtet, zu prüfen, füllt man eine bestimmte Menge der plastischen Masse in eine verschließbare Kammer, die mit einer Spritzöffnung versehen ist. Bei einer vorher genau festgelegten Temperatur und unter bekanntem, konstantem Druck wird das Kunstharz in fließbarem Zustand durch die Spritzdüse auf einen vorher bestimmten Gegendruck gespritzt. Wenn der Spritzvorgang infolge der Härtung der plastischen Masse zum Stillstand kommt, wird die gespritzte Menge gemessen und ausgewertet.

Eine Apparatur für genaue Plastizitätsmessungen bei hohen Temperaturen haben H. K. Griffin und H. H. Storch[3]) entwickelt. Sie eignet sich insbesondere für technische Prüfungen und wird bei Kohleuntersuchungen verwendet.

Ein neuer Colorimetertyp wird von E. R. Bolton und K. A. Williams[4]) beschrieben. Es handelt sich um ein photoelektrisches Gerät, das eine Vorrichtung zur Entfernung der ultravioletten und der ultraroten Strahlen besitzt. Aus Vergleichsmessungen mit dem neuen Apparat und mit dem Lovibondtintometer ergeben sich Verbesserungsvorschläge für das letztere.

Die Probe von Lécorché und Jovinet, angewendet bei der Untersuchung moderner Pulver und Centralit, besprechen M. Tonegutti und E. Brandimarte[5]). Nach ihren Versuchen gibt die Probe von H. Lécorché und P. L. Jovinet, die auf der colorimetrischen Bestimmung des ersten Zersetzungsproduktes des Centralits, des Äthylphenylnitrosamins, beruht, einen brauchbaren Anhaltspunkt für die Stabilität von Sprengstoffen.

Die Bestimmung der Gasausbeute von Calciumcarbid, wie sie auf Grund der Fortschritte der letzten Jahre mit der Standard-

[1]) Caoutschouc and Rubber (russ.) **1937**, 51; durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4366 (1937). — [2]) A. P. 2066016 (1934); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 1010 (1938). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 280 (1937). — [4]) Journ. intern. Soc. Leather Trades Chemists **20**, 504 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1870 (1937). — [5]) Atti Congr. Naz. Chim. pura appl. **5**, II, 916 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5089 (1937).

apparatur ausgeführt wird, stellen E. Sauerbrei und W. Scheruhn[1]) im Zusammenhang dar. Zur Vorbereitung der Apparatur wird der Entwickler mit 120 *l* Wasser von etwa 10°, mit einer Toleranz von ±3°, gefüllt. Die Absättigung der Wassermenge geschieht durch Einwurf von 2 *kg* normal vergasendem Carbid der Körnung 25/50 *mm* in Teilmengen von 1 *kg* mit 10 Min. Zeitdifferenz. Während des Sättigungsvorgangs muß der Gasabgangshahn aus der Meßglocke geschlossen bleiben, so daß die Apparatur unter ihrem Arbeitsdruck steht. Zum Vergasungsvorgang selbst wird die auf 0,5 *g* genau gewogene Carbidprobe im Entwickler untergebracht und dieser gasdicht abgeschlossen. Der Sättigungszustand des Entwicklerwassers erleidet dabei keine das Ergebnis der Analyse beeinträchtigende Veränderung. Kann die gesamte Probe nicht auf einmal eingebracht werden, so wird der Rest nach Ausvergasung der ersten Abteilung sofort im Anschluß in dem gleichen Entwicklerwasser vergast. Nach Einstellen der Meßglocke auf den Nullstand und Schließen des Gasabgangshahns wird der erste Kasten zum Einwurf gebracht. Der Analytiker hat es in der Hand, die Vergasung des Musters schnell oder langsam durchzuführen; eine Beeinflussung der Endausbeute durch die Zeitdauer des Vergasungsvorgangs konnte nicht beobachtet werden. Die entwickelten Gasmengen werden jeweils mit einer Genauigkeit von 0,1 *l* zusammen mit der Temperatur des Gases und dem herrschenden Barometerstand abgelesen und auf feuchtes Gas von 15° und 16 *mm* umgerechnet.

Die objektive, quantitative Bestimmung der Körnigkeit photographischer Emulsionen machen A. Goetz und W. O. Gould[2]) zum Gegenstand einer Untersuchung. Sie bringen die Dichteschwankungen und die Körnigkeit miteinander in mathematische Beziehungen. Die Körnigkeit wird mit einer Apparatur bestimmt, in der die Dichteschwankungen photographischer Emulsionen auf photoelektrischer Grundlage objektiv und quantitativ gemessen werden.

L. Hänel.

---

[1]) Autogene Metallbearbeitg. **30**, 102 (1937). — [2]) Journ. Soc. Motion Picture Eng. **29**, 510 (1937).